D. V. Sivuchin

CORSO DI FISICA GENERALE

2 TERMODINAMICA E FISICA MOLECOLARE

EDEST
EDIZIONI
MIR

D. V. Sivuchin

CORSO DI FISICA GENERALE

2 TERMODINAMICA E FISICA MOLECOLARE

Dmitrij Sivuchin

Corso di fisica generale

in 5 volumi

Edizioni Estere Edizioni Mir

Dmitrij Sivuchin

Termodinamica e fisica molecolare

volume II

Edizioni Estere Edizioni Mir

Titolo originale: D.V. Sivuchin *Obščij kurs fiziki*, tom II.
Termodinamika i molekuljarnaja fizika
I edizione: 1986

Traduzione dal russo di Ernest Kozlov

© Nauka, Mosca, 1975.
© Traduzione italiana. Edizioni Estere Edizioni Mir, 1986.

INDICE

8 Prefazione
9 Introduzione

13 Capitolo I. TEMPERATURA

§ 1. Temperatura ed equilibrio termodinamico (13). § 2. Termoscopio ed i punti di riferimento termometrici (16). § 3. Scale termometriche empiriche (19). § 4. Scala termometrica dei gas perfetti (21). § 5. Tipi di termometri (26). § 6. Scala termometrica internazionale pratica (30). § 7. Le leggi dei gas perfetti (32). § 8. L'equazione di stato e sue applicazioni allo studio dei processi infinitesimi (34). § 9. Parametri macroscopici (38).

41 Capitolo II. PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

§ 10. Introduzione (41). § 11. Processi quasi-statici (42). § 12. Lavoro macroscopico (43). § 13. Primo principio della termodinamica applicato ad un sistema contenuto in un involucro adiabatico (48). § 14. Energia interna (50). § 15. Quantità di calore. Formulazione matematica del primo principio della termodinamica (55). § 16. In quali casi si può utilizzare la nozione di quantità di calore contenuta in un corpo (58). § 17. La legge di Hess (62). § 18. Capacità termica (63). § 19. Energia interna dei gas perfetti. Legge di Joule (66). § 20. Equazione di Robert Mayer (70). § 21. Trasformazione adiabatica. Equazione di Poisson (71). § 22. Misura del rapporto C_P/C_V mediante il metodo di Clément-Desormes (75). § 23. Velocità del suono nei gas (77). § 24. Osservazioni concernenti i metodi sperimentali di determinazione di C_P e C_V per i gas (79). § 25. Equazione di Bernoulli (80). § 26. Velocità di efflusso di un gas attraverso una piccola apertura (83).

86 Capitolo III. SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

§ 27. Osservazioni generali sul primo e secondo principio della termodinamica (86). § 28. Formulazioni diverse del secondo principio della termodinamica (87). § 29. Trasformazioni reversibili ed irreversibili (92). § 30. Ciclo di Carnot e teorema di Carnot (97). § 31. Scala termodinamica delle temperature (99). § 32. Identità fra scala termodinamica e scala di un termometro a gas perfetto (104). § 33. Riduzione della scala del termometro a gas a quella termodinamica (106). § 34. Esempi d'applicazione del teorema di Carnot (109). § 35. Differenza tra i calori specifici C_P e C_V (113). § 36. Metodo di taratura assoluta di un termometro (115). § 37. Disuguaglianza di Clausius (caso particolare) (116). § 38. Disuguaglianza di Clausius (forma generale) (120). § 39. Principio del riscaldamento dinamico (125). § 40. Uguaglianza di Clausius. Entropia (129). § 41. Legge dell'aumento di entropia (135). § 42. Generalizzazione della nozione d'entropia agli stati di non equilibrio (137). § 43. Aumento di entropia nella diffusione dei gas. Paradosso di Gibbs (140). § 44. Differenti interpretazioni del secondo principio della termodinamica (143). § 45. Funzioni termodinamiche (143). § 46. Teoria termodinamica dell'effetto Joule-Thomson (147). § 47. Osservazioni generali sul metodo delle funzioni termodinamiche.

Esempi (151). § 48. Lavoro massimo ed energia libera (155). § 49. Forza elettromotrice di un elemento galvanico (157). § 50. Criteri generali di stabilità termodinamica (159). § 51. Principio di Le Chatelier-Braun e la stabilità dell'equilibrio termodinamico (161).

170 Capitolo IV. CONDUZIONE TERMICA

§ 52. Equazione del calore (170). § 53. Problemi stazionari elementari di conduzione termica (175). § 54. Problemi non stazionari. Teorema di unicità (178). § 55. Principio di sovrapposizione delle temperature. Onde di temperature (183). § 56. Problema del raffreddamento di uno spazio semiinfinito (188). § 57. Conduzione termica esterna (192).

195 Capitolo V. ELEMENTI DI TEORIA CINETICA DELLA MATERIA

§ 58. Introduzione (195). § 59. Pressione dei gas nell'interpretazione della teoria cinetica (198). § 60. Velocità del moto termico delle molecole di gas (203). § 61. Pressione di gas di fotoni (206). § 62. Significato cinetico-molecolare della temperatura. Ripartizione uniforme dell'energia cinetica di moto termico tra i gradi di libertà di traslazione (207). § 63. Ripartizione uniforme dell'energia cinetica tra i gradi di libertà (212). § 64. Moto browniano (219). § 65. Moto browniano rotatorio (224). § 66. Teoria classica dei calori specifici dei gas perfetti (226). § 67. Riscaldamento e raffreddamento adiabatici di un gas dal punto di vista della teoria cinetico-molecolare (230). § 68. Teoria classica dei calori specifici dei solidi cristallini (235). § 69. Insufficienza della teoria classica dei calori specifici . Nozioni di teoria quantistica (aspetti qualitativi) (236).

243 Capitolo VI. DISTRIBUZIONI STATISTICHE

§ 70. Nozioni elementari di teoria delle probabilità (243). § 71. Distribuzione delle velocità delle molecole di un gas. Impostazione del problema (254). § 72. Legge di distribuzione delle velocità di Maxwell (260). § 73. Distribuzione delle molecole secondo i valori assoluti della velocità. Velocità medie delle molecole (266). § 74. Altra dimostrazione della legge di distribuzione delle velocità di Maxwell. Principio dell'equilibrio dettagliato (270). § 75. Numero medio di molecole che urtano contro le pareti di un recipiente (276). § 76. Verifica sperimentale della legge di distribuzione delle velocità di Maxwell (282). § 77. Legge di distribuzione di Boltzmann (286). § 78. Lavori di Perrin per la determinazione del numero di Avogadro (294). § 79. Distribuzione di Boltzmann ed atmosfera dei pianeti (298). § 80. Entropia e probabilità (306). § 81. Metodo della distribuzione più probabile nella statistica di Boltzmann (318). § 82. Statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein (324). § 83. Significato termodinamico del potenziale chimico (331). § 84. Teorema di Nernst (333). § 85. Teoria quantistica dei calori specifici di Einstein (338).

343 Capitolo VII. FENOMENI DI TRASPORTO NEI GAS

§ 86. Lunghezza media del percorso libero (343). § 87. Sezione d'urto (349). § 88. Distribuzione dei cammini liberi delle molecole (353). § 89. Attrito interno e conducibilità termica dei gas (357). § 90. Autodiffusione nei gas (366). § 91. Relazione tra il coefficiente di diffusione e la mobilità delle molecole (368). § 92. Interdiffusione nei gas (369). § 93. Moto browniano come processo di diffusione (371). § 94. Diffusione termica nei gas (374).

§ 95. Effetti osservati nei gas rarefatti (377). § 96. Flusso molecolare di un gas evanescente lungo un tubo rettilineo (384).

392 Capitolo VIII. GAS REALI

§ 97. Forze molecolari e deviazioni dalle leggi dei gas perfetti (392). § 98. Equazione di Van der Waals (395). § 99. Un altro metodo d'introduzione dei termini correttivi tenendo conto delle forze d'attrazione tra le molecole. Equazione di Dieterici (401). § 100. Isoterme del gas di Van der Waals (405). § 101. Isoterme di un gas reale. Regola di Maxwell. Continuità tra stati gassoso e liquido delle sostanze (410). § 102. Proprietà delle sostanze allo stato critico. Determinazione dei parametri critici (416). § 103. Energia interna di un gas di Van der Waals (423). § 104. Effetto Joule-Thomson per il gas di Van der Waals (426). § 105. Metodi per ottenere basse temperature e per liquefare i gas (434).

440 Capitolo IX. TENSIONE SUPERFICIALE

§ 106. Tensione superficiale ed alcuni fenomeni che la determinano (440). § 107. Termodinamica della tensione superficiale (447). § 108. Angoli di contatto. Parete bagnata e parete asciutta (449). § 109. Differenza di pressione esistente tra un lato e l'altro di una superficie liquida curva. Formula di Laplace (453). § 110. Onde di gravità di piccola ampiezza soggette alle forze capillari (468).

473 Capitolo X. EQUILIBRIO E TRASFORMAZIONI DI FASE

§ 111. Fasi e trasformazioni di fase (473). § 112. Condizione di equilibrio tra le fasi di una sostanza chimicamente omogenea (476). § 113. Equazione di Clapeyron-Clausius. Evaporazione e condensazione. Fusione e cristallizzazione (479). § 114. Dipendenza della pressione di vapore saturo dalla temperatura (485). § 115. Calore specifico di un vapore saturo (490). § 116. Punti tripli e diagrammi di stato (493). § 117. Ebollizione e surriscaldamento dei liquidi (496). § 118. Dipendenza della pressione di vapore saturo dalla curvatura della superficie di un liquido (499). § 119. Stati metastabili (504). § 120. Trasformazioni di fase di seconda specie (508). § 121. Stabilità dei liquidi e dei gas rispetto alla convezione (512).

519 Capitolo XI. SOLUZIONI

§ 122. Nozioni generali (519). § 123. Solubilità dei corpi (520). § 124. Osmosi e pressione osmotica (525). § 125. Legge di Raoult (529). § 126. Elevazione del punto d'ebollizione ed abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni (530). § 127. Regola delle fasi (534). § 128. Diagrammi di stato delle miscele binarie (537).

544 Capitolo XII. SIMMETRIA E STRUTTURA DEI CRISTALLI

§ 129. Simmetria dei corpi (544). § 130. Reticoli cristallini (549). § 131. Sistemi cristallini (554). § 132. Gruppi spaziali e classi di simmetria (559). § 133. Indici di Miller ed indici delle direzioni (563). § 134. Reticoli cristallini degli elementi e dei composti chimici (565). § 135. Difetti nei cristalli (570).

577 Indice dei nomi

579 Indice analitico

PREFAZIONE

Il secondo volume di questo Corso di Fisica Generale, così come il primo, è stato sviluppato sulla base delle lezioni tenute dall'autore durante molti anni (a partire dal trimestre di primavera del 1957) agli studenti dell'Istituto di fisica applicata di Mosca. Il presente volume, confrontato con il corso normalmente svolto nelle lezioni, abbraccia una gamma più estesa di temi e problemi, tuttavia l'esposizione è stata calibrata per essere perfettamente comprensibile ad uno studente del primo corso universitario. Si spera inoltre che questo testo possa essere un utile strumento di lavoro per gli studenti dei corsi superiori e per gli insegnanti. Nel libro non sono state incluse alcune questioni di fisica molecolare, in particolare temi concernenti la fisica dello stato solido, poiché sono difficilmente assimilabili in questa prima fase dell'insegnamento. Questi problemi saranno affrontati in corsi successivi. Questo corso non pretende di raggiungere la completezza, poiché l'insegnamento della fisica ha uno scopo primario: sviluppare l'attitudine degli studenti a porre correttamente ed a risolvere i problemi. Per questo, ogni problema del corso è sviluppato nei dettagli in modo da mettere bene in evidenza tutti i suoi aspetti.

Le lezioni di termodinamica e fisica molecolare erano accompagnate da dimostrazioni pratiche che sono state fatte dagli assistenti alle lezioni, L.D. Kudrjašova, V.A. Kuznetsova, M.I. Maklakov e G.N. Freiberg. Le idee di molti problemi di questo corso appartengono agli insegnanti di fisica dell'Istituto di fisica applicata di Mosca. È difficile nominarli tutti.

Il manoscritto del secondo volume è stato parzialmente redatto dagli accademici V.L. Ginzburg e M.A. Leontovič, dai professori E.I. Rašba e Ju.I. Šimanskij e dal docente I.F. Klassen. Il professore I.A. Jakovlev ha recensito il manoscritto. Esso è stato anche controllato dai docenti di fisica sperimentale dell'Università di Kiev con a capo il professore I.S. Gorban. L'autore esprime la propria gratitudine a tutte le persone sunnominate, nonché ai professori A.Z. Golik e A.M. Fedorčenko, che sono stati consultati da I.S. Gorban. Le loro osservazioni critiche hanno contribuito molto al miglioramento del manoscritto.

D.V. Sivuchin

INTRODUZIONE

1. La *termodinamica* e la *fisica molecolare*, oggetto del presente volume, studiano gli stessi fenomeni, e propriamente le trasformazioni *macroscopiche* dei corpi, fenomeni determinati dall'enorme quantità di atomi e di molecole contenuti nei corpi. Ma queste sezioni di fisica, completandosi l'una all'altra, utilizzano approcci differenti ai fenomeni studiati.

La termodinamica, detta anche teoria generale del calore, è una scienza *assiomatica*. Essa non introduce nessuna ipotesi speciale o rappresentazione concreta della struttura della materia e della natura fisica del calore. Le sue deduzioni sono basate su *principi* generali ottenuti da generalizzazioni di dati sperimentali. La termodinamica considera il calore come una specie di movimento interno, ma non si pone l'obbiettivo di precisarne la natura .

La fisica molecolare parte invece da una rappresentazione della struttura *atomica* e *molecolare* della materia, identificando il calore con l'energia del moto disordinato degli atomi e delle molecole. In generale, si può dire che la fisica molecolare studia non solo i fenomeni macroscopici, ma considera anche le proprietà e la struttura degli atomi e delle molecole. Non considereremo qui questi problemi, perché essi verranno affrontati nel volume dedicato alla fisica atomica.

Nel XIX° secolo, quando l'esistenza degli atomi e delle molecole poteva essere ancora dubbia, i metodi della teoria cinetica non incontravano grande favore: i fisici disapprovavano tutte le idee e le teorie basate su queste ipotesi. In queste condizioni una distinzione rigorosa tra termodinamica e teoria cinetica era certamente giustificata; era necessario distinguere tra fatti sperimentalmente confermati ed ipotesi, per quanto verosimili queste ultime possano apparire. Ma il XX° secolo ha portato dimostrazioni incontestabili e definitive della realtà degli atomi e delle molecole. La teoria cinetico-molecolare ha in sostanza perso il carattere ipotetico che aveva nel periodo iniziale del suo sviluppo. L'ipoteticità della teoria cinetico-molecolare si è conservata solo in quanto utilizza modelli molecolari ideali che solo parzialmente riflettono le proprietà dei corpi reali. Questi modelli sono necessari sia per l'insufficienza delle nostre conoscenze sulla struttura molecolare dei corpi sia per schematizzare e semplificare fenomeni, il cui studio teorico sarebbe altrimenti impossibile. Perciò è diventata meno importante quella netta differenziazione tra termodinamica e teoria cinetica che è stata tanto rigorosamente espressa durante le prime tappe dello sviluppo di queste teorie. Cominceremo il nostro corso dalla termodinamica

assiomatica, ma nella sua esposizione utilizzeremo anche concetti ed idee tipici della teoria cinetica.

La termodinamica è una delle più importanti parti della fisica. Le conclusioni a cui ci porta sono vere nella stessa misura nella quale sono veri gli assiomi su cui essa è basata. Le discipline confinanti, chimica fisica e fisica chimica, considerano essenzialmente le applicazioni della termodinamica ai fenomeni chimici.

2. La termodinamica è sorta nella prima metà del XIX° secolo come base teorica della termotecnica che cominciò allora a svilupparsi. Il suo compito iniziale era lo studio delle leggi di conversione del calore in lavoro meccanico nei motori termici e le ricerche concernenti le condizioni per rendere queste conversioni più efficaci. Questo era appunto lo scopo dell'opera « *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco e sulle macchine capaci di sviluppare questa potenza* » (1824) dell'ingegnere e fisico francese Sadi Carnot (1796—1832). In questo volume sono stati per la prima volta esposti i principi della termodinamica, nonostante siano ancora presenti vecchie idee sbagliate sulla natura del calore, che viene considerato come una « sostanza sottile », la quale non può essere né creata, né distrutta. In seguito la termodinamica ha largamente superato i limiti del problema tecnico suddetto, estendendo la propria competenza su quasi tutti i fenomeni fisici macroscopici. Lo scopo fondamentale della *termodinamica fisica* moderna è lo studio delle leggi della *forma termica di movimento della materia* e dei fenomeni fisici legati ad essa. Le questioni della sua applicazione allo studio delle macchine termiche, delle macchine frigorifere e delle altre questioni tecniche fanno oggi parte di una disciplina speciale detta *termodinamica tecnica.* Nel nostro corso le questioni della termodinamica tecnica saranno utilizzate solo per illustrare le leggi fisiche generali.

3. La forma termica di moto della materia consiste in *un moto disordinato* degli atomi e delle molecole dei corpi macroscopici. La sua specificità è dovuta all'enorme numero di atomi e di molecole costituenti qualsiasi corpo macroscopico. Ad esempio, in un centimetro cubo d'aria in condizioni normali di temperatura e pressione sono presenti circa $2{,}7 \cdot 10^{19}$ molecole. Nel moto termico le molecole urtano tra loro e contro le pareti del recipiente in cui è contenuto il sistema. Le collisioni sono accompagnate da bruschi cambiamenti di valore e direzione della velocità delle molecole. Di conseguenza ha luogo un moto assolutamente disordinato, in cui con uguali probabilità sono presenti tutte le direzioni delle velocità delle molecole, mentre i loro moduli variano da valori molto piccoli a valori molto grandi.

Per dare un'idea preliminare del carattere del moto delle molecole dei gas, riportiamo alcuni risultati ottenuti con la teoria cinetica dei gas.

La velocità media di agitazione termica delle molecole di un gas è molto grande. Per molecole d'aria a temperatura ambiente essa è quasi 500 m/s, ed aumenta con la temperatura. Le collisioni tra le molecole di gas sono molto frequenti. Ad esempio, una molecola d'aria a densità normale riesce a percorrere in media solo circa 10^{-5} cm fra una collisione e l'altra. Conoscendo la velocità media della molecola, è facile calcolare che a temperatura e densità normali una molecola d'aria subisce fino a 5000 milioni di collisioni in un secondo, ed inoltre il numero di collisioni cresce all'aumentare

della temperatura e densità del gas. Le collisioni fra molecole sono ancora più frequenti nei liquidi, poiché le molecole nei liquidi sono molto più vicine che nei gas. Oltre al moto progressivo hanno luogo rotazioni disordinate delle molecole, nonché oscillazioni interne degli atomi che le costituiscono. Tutto ciò dà un quadro di uno stato straordinariamente caotico, in cui si agita l'insieme di un numero enorme di molecole, appartengano esse ad un gas, oppure a liquidi o solidi. Tale è la natura del calore dal punto di vista della teoria cinetico-molecolare della struttura della materia.

Si può parlare di agitazione termica solo se il sistema fisico considerato è un sistema *macroscopico*: non ha senso parlarne se il sistema è composto da uno o da alcuni atomi.

4. La termodinamica considera solo *stati d'equilibrio termodinamico* e *processi lenti* che possono essere ritenuti come una successione di stati praticamente in equilibrio [1]. (La nozione d'equilibrio termodinamico è definita nel § 1). Essa studia le *leggi generali di passaggio* dei sistemi da uno stato qualsiasi allo stato d'equilibrio termodinamico. Il campo di problemi della teoria cinetico-molecolare è molto più vasto. Essa studia non solo gli stati d'equilibrio termodinamico dei corpi, ma anche i *processi* che si svolgono nei corpi *a velocità finita*. La parte della teoria cinetico-molecolare che si occupa della proprietà delle sostanze allo stato d'equilibrio è detta *termodinamica statistica* o *meccanica statistica*. L'altra parte che studia i processi a velocità finita si chiama *cinetica fisica*. La termodinamica assiomatica si chiama anche termodinamica *fenomenologica* o *formale*. Il pregio della termodinamica sta nel fatto che le sue deduzioni sono caratterizzate da grande generalità, poiché esse sono di solito ottenute senza l'uso di modelli semplificati, il che è necessario per la teoria cinetico-molecolare. Ma quest'ultima, almeno in linea di principio, permette di risolvere anche problemi la cui considerazione teorica è impossibile mediante i soli metodi della termodinamica assiomatica. A tali problemi appartengono, ad esempio, le deduzioni dell'equazione del calore e dell'equazione di stato della materia. La conoscenza di queste equazioni è necessaria per attribuire alle conclusioni generali della termodinamica un carattere concreto e compiuto, infatti la termodinamica assiomatica ottiene queste equazioni solo dall'esperienza. Inoltre, gli esperimenti realizzati per chiarire i problemi della fisica molecolare hanno mostrato che i principi della termodinamica assiomatica non sono tanto solidi ed universali come credevano i suoi fondatori, il loro campo d'applicabilità è limitato. Ad esempio, la termodinamica assiomatica non affronta il problema delle violazioni spontanee degli stati di equilibrio termodinamico, dette *fluttuazioni*, che sono tanto più evidenti quanto più piccole sono le dimensioni del sistema. La termodinamica statistica invece considera anche questo campo di fenomeni, stabilendo così le frontiere di validità della termodinamica formale.

5. Studieremo la fisica molecolare dopo aver svolto nel primo volume i fondamenti della sola meccanica classica. Qui c'è una certa difficoltà

---

[1] Agli inizi degli anni '30 è sorta ed ha cominciato a svilupparsi la *termodinamica dei processi di non equilibrio*. Ometteremo però nel nostro corso questo particolare problema.

scientifico-pedagogica, poiché la fisica molecolare deve essere fondata sulle leggi a cui obbediscono gli atomi e le molecole. Queste sono le leggi della *meccanica quantistica*, che considereremo nel seguito. Senza la conoscenza di queste leggi è impossibile l'esposizione rigorosa e completa della fisica molecolare moderna. Tuttavia, esponiamo la fisica molecolare dopo la meccanica classica per la seguente ragione. Molti fenomeni macroscopici sono dovuti non tanto ai dettagli della struttura degli atomi ed al carattere delle leggi che li governano, quanto al *numero estremamente grande* di atomi che costituiscono i sistemi macroscopici. Per lo studio dei fenomeni di questo genere non è sempre necessaria la conoscenza della meccanica quantistica. Per la verità, la fisica molecolare, costruita sulla base della sola meccanica classica, non riesce ad abbracciare tutti i dati sperimentali. La natura quantistica degli atomi e delle molecole darà notizie di sé presto o tardi, ad esempio, quando si vogliano studiare i calori specifici dei corpi oppure i fenomeni che avvengono in prossimità dello zero assoluto di temperatura. Ma in questi casi, almeno per una comprensione della natura del problema, sono sufficienti poche informazioni preliminari di fisica quantistica le quali possono essere fornite nel corso dell'esposizione. Non è giustificata, invece, un'esposizione sistematica della meccanica quantistica subito dopo la meccanica classica, persino in una forma elementare.

6. Prima di esporre la termodinamica fenomenologica, è conveniente fare la seguente osservazione. I fisici del XVIII° e in parte quelli della prima metà del XIX° secolo consideravano il calore come una sostanza imponderabile speciale contenuta nei corpi. Essa non poteva essere né creata, né distrutta. Questa sostanza ipotetica era detta *flogisto*. Il riscaldamento dei corpi era spiegato dall'aumento e il loro raffreddamento dalla diminuzione di flogisto contenuto in questi corpi. La teoria del flogisto è infondata. Essa non può spiegare i più semplici fenomeni, ad esempio, il riscaldamento dei corpi dovuto all'attrito. L'abbiamo menzionata solo perché la terminologia, che ancora oggi viene usata si è storicamente formata sotto l'influenza della teoria del flogisto. Il concetto fondamentale della teoria del flogisto era la quantità di calore. Dal punto di vista della teoria, questo concetto di per sé non aveva bisogno di nessuna definizione. Questo concetto è utilizzato anche oggi, benché non sia del tutto corretto, perché ad esso è associata una rappresentazione sbagliata della natura fisica del calore. La terminologia ha sempre vita più lunga delle rappresentazioni fisiche che si succedono l'una all'altra. Molto frequentemente i fisici sono costretti ad utilizzare una terminologia formatasi storicamente in un modo considerato non più razionale. Questo non è un gran difetto, se ad ogni termine viene assegnato un senso preciso che deriva dalla sua definizione esatta e se ad esso non sono legate rappresentazioni estranee a questa definizione. Nella teoria del calore non c'è niente di più pericoloso che considerare la nozione di quantità di calore appartenente alle nozioni fondamentali che non richiedono definizione. Il termine « quantità di calore » può essere utilizzato solo a condizione che esso abbia una definizione chiara ed esatta, non legata in alcun modo alle rappresentazioni della teoria del flogisto. Lo stesso vale per le nozioni come *capacità termica*, *calore latente*, ecc., che la scienza ha ereditato anche dalla teoria del flogisto.

I. TEMPERATURA

§ 1. *Temperatura ed equilibrio termodinamico*

1. La nozione di *temperatura* è introdotta per caratterizzare i differenti *gradi di riscaldamento dei corpi.* La nozione di temperatura, come pure la nozione di forza, è entrata nel linguaggio della scienza per corrispondere ai dati dei nostri sensi. I nostri sensi permettono di distinguere qualitativamente diversi gradi di riscaldamento: *tiepido*, *freddo*, *caldo*, ecc. Ma la misura del grado di riscaldamento, valida per la scienza, non può essere stabilita per mezzo dei sensi, poiché le percezioni sensoriali sono soggettive. A seconda dello stato di una mano, uno stesso corpo può risultare al tatto o tiepido o freddo. Immergiamo, ad esempio, una mano in acqua calda, e l'altra mano in acqua fredda e lasciamole immerse per un certo tempo. Mettiamo poi entrambe le mani in acqua a temperatura ambiente. Allora la prima mano sentirà freddo e la seconda caldo. Tutti hanno provato una sensazione sgradevole di freddo entrando lentamente nell'acqua fredda durante i bagni, ma questa presto sparisce modificandosi in una sensazione di vigore e di piacere, dopo che, in conseguenza dell'immersione completa, il corpo del bagnante si sarà raffreddato. La stima sensoriale della temperatura dipende fortemente dalla *conducibilità termica* del corpo. Ad esempio, al tatto, gli oggetti metallici a temperatura ambiente sembrano più freddi di quelli di legno. Se entrambi gli oggetti vengono riscaldati fino ad una stessa temperatura, più alta di quella della mano, la reazione sarà inversa. La stima della temperatura per mezzo dei nostri sensi è applicabile solo in un intervallo molto piccolo di temperature. Essa non è valida per i corpi molto caldi o molto freddi. È impossibile determinare al tatto il grado di riscaldamento del ferro fuso o dell'aria liquida.

2. Per la determinazione quantitativa della temperatura e per la costruzione di una scala termometrica è necessario che le misure siano basate su fenomeni fisici oggettivi o su fatti sperimentali liberi dal soggettivismo delle percezioni sensoriali. Alla nozione di temperatura si può arrivare da diversi punti di vista. Nella teoria fenomenologica del calore la temperatura è introdotta tramite la nozione di *equilibrio termico.* La nozione di *equilibrio termodinamico* è più generale. Sia in un caso che nell'altro resta difficile determinare logicamente entrambe queste nozioni. Ad esse si arriva dalla considerazione di esempi concreti e da una successiva generalizzazione.

Se due corpi le cui temperature, stimate mediante i nostri organi di senso, differiscono molto tra loro, (ad esempio metallo rovente e acqua fredda) sono messi in contatto l'uno con l'altro, l'esperienza mostra che un corpo si riscalderà e l'altro si raffredderà, finché nel sistema non cessino tutte le variazioni macroscopiche. (Supponiamo che i corpi in contatto non reagiscano l'uno con l'altro chimicamente.) Allora, applicando la terminologia presa dalla meccanica, si dice che questi due corpi si trovano in *equilibrio termodinamico* ed hanno la *stessa temperatura*. Come mostra l'esperienza, l'equilibrio termodinamico ha luogo in ultima analisi non solo nel caso di contatto di due corpi, ma anche nel caso di contatto tra un numero qualsiasi di corpi. Se i corpi in contatto reagiscono chimicamente tra loro, in conseguenza delle reazioni chimiche può aver luogo un riscaldamento o un raffreddamento supplementare. Ma, terminate le reazioni chimiche, si stabilisce alla fine l'equilibrio termodinamico in cui non ha luogo alcun processo macroscopico.

3. I fatti menzionati permettono una generalizzazione. Definiamo *sistema isolato* o *chiuso* un insieme di corpi che non possono scambiare energia con i corpi circostanti. Tale sistema è un'idealizzazione e in realtà non esiste. Persino nei casi in cui non ci sono altri corpi vicino ai corpi in contatto, questi non formano un sistema chiuso, perché essi emettono ininterrottamente energia ed assorbono radiazione proveniente da oggetti anche molto lontani. Per mezzo di artifici si possono tuttavia creare condizioni in cui lo scambio di energia del sistema con altri corpi diventerà trascurabile. Ciò può essere ottenuto chiudendo il sistema in un *involucro termoisolante* o *adiabatico*, cioè in un involucro tale che lo stato del sistema posto all'interno non varii al riscaldamento o al raffreddamento dei corpi che si trovano fuori (si veda § 13). L'involucro adiabatico è un'astrazione fisica irrealizzabile in pratica. Ma si possono creare involucri che per le loro proprietà s'avvicinano a quelli adiabatici. Gli involucri adiabatici più perfetti della fisica e tecnica moderne sono le pareti dei *vasi di Dewar* o dei *termos*. Sono recipienti di vetro o metallici a doppie pareti, tra le quali viene fatto un alto vuoto. Essi proteggono bene i corpi racchiusi dall'influenza termica dei corpi esterni. Idealizzando strumenti simili arriviamo all'idea di un involucro adiabatico ideale. Un corpo messo in un involucro adiabatico a pareti solide (a condizione che i campi di forza esterni siano costanti) è completamente protetto dalle azioni esterne, cioè è un sistema isolato.

La generalizzazione ottenuta può essere così enunciata: *quale che sia lo stato iniziale dei corpi di un sistema isolato, in questo sistema si stabilisce uno stato di equilibrio termodinamico che esclude tutti i processi macroscopici.* Questa proposizione gioca un ruolo importante nella termodinamica ed è considerata un postulato, detto a volte *principio generale della termodinamica.*

4. Riportiamo ancora alcuni esempi su come si stabilisce l'equilibrio termodinamico. Supponiamo che il recipiente termoisolante solido sia anch'esso diviso in due parti da una parete termoisolante. Da una parte si trova un liquido, dall'altra un vuoto spinto. Rimuoviamo rapidamente la parete. Il liquido comincerà a bollire. Nello spazio limitato dall'involucro,

nascerà un moto complesso del liquido e del suo vapore. Ma dopo un certo tempo sia questo moto, sia l'ulteriore evaporazione del liquido cesseranno. Il recipiente risulterà occupato o da vapore (se inizialmente c'era poco liquido) o da una miscela di liquido e vapore saturo. In entrambi i casi lo stato finale è termodinamicamente stabile. Questo non è uno stato di riposo assoluto in cui cessano tutti i processi. Considerato dal punto di vista molecolare, esso è caratterizzato da uno scambio continuo ed intenso di molecole tra liquido e vapore. Ciò vuol dire che continua il processo di evaporazione del liquido e quello inverso di condensazione del vapore. Ma allo stato di equilibrio termodinamico questi due processi si compensano reciprocamente: il numero medio di molecole evaporate è uguale al numero medio di molecole che condensano. Dunque, l'equilibrio termodinamico può essere definito *un equilibrio dinamico*, in cui si svolgono molto intensamente processi su scala molecolare, ma cessano tutti i processi macroscopici. Ciò è valido per qualsiasi equilibrio termodinamico, e non solo per l'equilibrio dell'esempio considerato.

Se in un bicchiere d'acqua si mette una zolletta di zucchero, lo stato iniziale del sistema sarà termodinamicamente instabile: lo zucchero comincerà a sciogliersi nel liquido. Dopo un certo tempo, quando cesserà il processo di dissoluzione, si stabilirà uno stato di equilibrio termodinamico in cui si otterrà o una soluzione omogenea, o un sistema eterogeneo composto da zucchero solido e soluzione satura di zucchero in acqua. In quest'ultimo caso il carattere dinamico dell'equilibrio si manifesta nel fatto che lo zucchero, se questo processo è considerato dal punto di vista molecolare, continua a sciogliersi. Ma all'equilibrio esso è compensato dal processo inverso di cristallizzazione di zucchero dalla soluzione.

5. Il processo spontaneo di passaggio del sistema allo stato di equilibrio termodinamico è detto *rilassamento*, ed il tempo necessario per questo passaggio si chiama *tempo di rilassamento*. Il tempo di rilassamento è una nozione definita in modo imperfetto. Nella sua misura non si attende mai l'istante in cui si stabilisce l'equilibrio termodinamico completo. Si misura invece il tempo che il sistema impiega per giungere in uno stato di non equilibrio il quale, con precisione richiesta, differisce molto poco dall'equilibrio. Proprio questo intervallo di tempo è detto tempo di rilassamento. Dunque, in tutti i casi si tratta non di una determinazione esatta del tempo di rilassamento, ma di una stima approssimata.

6. Per l'equilibrio termodinamico si suppone che i corpi messi in contatto si trovino anche in equilibrio *meccanico* e *chimico* tra di loro. Ciò implica, in particolare, che le pressioni in entrambi i corpi siano le stesse ed i corpi in contatto non reagiscano chimicamente tra di loro. Se così non fosse, si possono separare i corpi l'uno dall'altro con una parete rigida, non reagente chimicamente con nessun corpo in questione e che trasmette molto bene il calore. Un esempio di parete termoconducente è una sottile lamina di metallo chimicamente neutro. Tale separatore, data la sottigliezza, non influisce sostanzialmente sullo stato fisico dei corpi, e non ostacola lo scambio di energie tra i corpi. Perciò nel contatto tra i corpi, attraverso una parete termoconducente rigida che li separa, deve stabilirsi un equilibrio in

cui lo scambio di energia tra i corpi cessa. Se la parete mancasse, l'equilibrio meccanico e chimico potrebbe non esistere. In questo caso si dice che i corpi si trovano in *equilibrio termico* o hanno *temperature uguali*.

Dunque, per definizione, due corpi si trovano in equilibrio termico o hanno le stesse temperature se l'equilibrio non si rompe qualora questi corpi vengano messi in contatto attraverso una parete di separazione termoconducente rigida. (La parete non è necessaria se i corpi si trovano in equilibrio meccanico e chimico tra di loro.) Se nell'istante di contatto non vi è equilibrio termico e per ottenerlo occorre un certo tempo si dice che le temperature dei corpi prima del contatto erano differenti. Questa definizione libera la nozione di temperatura dal soggettivismo, che è proprio della temperatura introdotta mediante la percezione dei nostri sensi. Sottolineiamo che la temperatura è una grandezza che dipende solo dallo *stato interno dei corpi*.

Nel seguito sarà sottinteso che i corpi da porre in contatto, qualora reagiscano chimicamente, sono chiusi in involucri diatermici sottili che impediscano tali reazioni chimiche.

7. La temperatura è una delle *caratteristiche macroscopiche* dello stato dei corpi. Questa nozione non ha senso per sistemi composti da un atomo o da un piccolo numero di atomi e molecole. Benché sia a rigore applicabile solo a sistemi in equilibrio termodinamico, essa è utilizzata anche nei casi in cui non esiste ancora equilibrio completo. Si dice, ad esempio, di corpi riscaldati in modo non uniforme che nei diversi punti hanno temperature differenti. Ciò è possibile perché il tempo di rilassamento diminuisce con la diminuzione delle dimensioni del sistema. Dividiamo mentalmente un sistema in stato di non equilibrio in parti macroscopicamente piccole. Dato che i tempi di rilassamento di tali parti sono piccoli, ciascuna di esse raggiungerà rapidamente lo stato di equilibrio termodinamico. Ciò vuol dire che se una tale piccola parte fosse istantaneamente chiusa in un involucro adiabatico rigido essa risulterà praticamente in uno stato di equilibrio che non varierà con il tempo. Proprio per questa ragione si può parlare di temperatura di queste piccole parti. In questo caso il sistema intero non è in equilibrio termodinamico: si ha un lento processo che porta le temperature delle sue parti differenti ad eguagliarsi. Ma vi possono essere degli stati talmente lontani dall'equilibrio che diventa impossibile dividere il sistema in parti macroscopiche piccole praticamente all'equilibrio. A tali stati la nozione di temperatura è inapplicabile.

§ 2. *Termoscopio ed i punti di riferimento termometrici*

1. Per valutare l'uguaglianza o la differenza di temperatura di due corpi A e B non è necessario metterli in contatto. A tal fine si può utilizzare un terzo corpo C messo successivamente in contatto con i corpi A e B. Questo metodo è preferibile per il fatto che permette di confrontare le temperature anche nel caso in cui i corpi A e B reagiscano chimicamente tra di loro, e non richiede pareti diatermiche. Il metodo è basato sul seguente fatto sperimentale.

Se il corpo C si trova in equilibrio termico con i corpi A e B, i corpi A e B messi in contatto saranno anch'essi in equilibrio termico. In altre parole, se la temperatura del corpo C è uguale alle temperature dei corpi A e B, i corpi A e B hanno la stessa temperatura, uguale per definizione a quella del corpo C.

Supponiamo ora che il corpo C sia tanto piccolo che messo in contatto con i corpi A e B non cambi sensibilmente le temperature di questi corpi, benché la variazione di temperatura del corpo stesso C possa essere notevole. Questo corpo C può fungere da « corpo di prova », mediante il quale si può costatare l'uguaglianza o la differenza di temperatura dei corpi A e B. Mettiamo il corpo C in contatto con A ed aspettiamo che si stabilisca l'equilibrio termico. Il corpo C acquisterà la temperatura di A, mentre la temperatura di quest'ultimo resterà praticamente la stessa. Mettiamo poi C in contatto con B. Se risulterà che la temperatura di C non cambia, se ne deduce che i corpi A e B hanno la stessa temperatura, nel caso contrario le loro temperature sono differenti.

Un corpo C sufficientemente piccolo, usato per verificare l'uguaglianza o la differenza di temperatura di altri corpi si dice *termoscopio*. La dimensione estremamente piccola del corpo C è sostanziale: in caso contrario il termoscopio altererebbe sensibilmente la temperatura del corpo in esame.

2. Si può giudicare la costanza o la variazione della temperatura del termoscopio misurando l'eventuale variazione di diverse grandezze che caratterizzano le sue proprietà fisiche. L'esperienza mostra che praticamente tutte le proprietà fisiche dei corpi variano con la temperatura. Ad esempio, nel riscaldamento la maggior parte dei corpi si dilata, cioè aumentano di volume. Con l'aumento della temperatura cresce la resistenza elettrica dei metalli, mentre quella dei semiconduttori decresce. Se si saldano le estremità di due fili di metalli differenti e ci si collega ad un galvanometro, come illustrato nella fig. 1, lo strumento non rivela alcuna corrente elettrica,

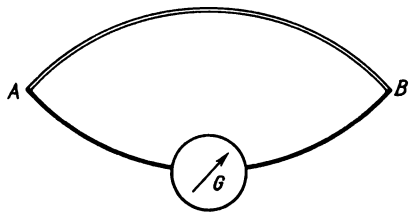

Fig. 1.

quando tutti i punti di contatto tra i differenti metalli hanno la stessa temperatura. Se, invece, viene riscaldata o raffreddata una delle saldature, nel circuito sorgerà una corrente elettrica detta *corrente termoelettrica*. Un insieme di due fili differenti, saldati come indicato sopra, forma la cosiddetta *coppia termoelettrica*, o più brevemente, *termocoppia*.

Tutti i fenomeni simili possono essere utilizzati per la costruzione di un termoscopio. A titolo di esempio possiamo citare il termoscopio ad aria

rappresentato nella fig. 2 in due versioni differenti. Quando il bulbo del termoscopio è posto in contatto con il corpo in esame il volume dell'aria contenuta nel bulbo varia. La variazione di volume dell'aria viene misurata con un manometro a liquido oppure osservando lo spostamento della colonna di liquido nel tubo collegato con il bulbo.

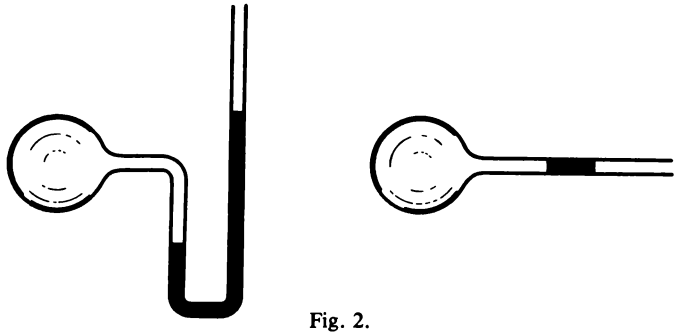

Fig. 2.

3. Con l'aiuto del termoscopio si possono osservare un certo numero di *punti a temperatura costante*, cioè a temperatura invariabile bene riproducibile. Essi vengono utilizzati nella costruzione delle *scale termometriche*. Indichiamo i più importanti di questi punti.

Se un solido ed un liquido di uguale composizione si trovano in contatto, allora una variazione di temperatura farà fondere il solido o, viceversa, solidificare il liquido. Qui si suppone che la pressione del sistema sia costante. Solo ad una temperatura del tutto determinata, come mostra l'esperienza, entrambi i processi, la fusione e la solidificazione, si compensano reciprocamente. In questo caso le masse del liquido e del solido restano invariabili. Si dice allora che il liquido ed il solido si trovano o coesistono in *equilibrio di fase*. La temperatura nella quale le fasi liquida e solida della stessa sostanza coesistono in equilibrio, a pressione atmosferica normale, (101325 N/m^2), è detta *punto di fusione normale* della sostanza in esame.

Definizioni analoghe sono introdotte per i processi di *ebollizione* e di *sublimazione* (si dice sublimazione il passaggio diretto di una sostanza dallo stato solido allo stato gassoso, senza passare attraverso lo stato liquido). La temperatura alla quale un liquido coesiste in equilibrio di fase con il suo vapore a pressione atmosferica normale si dice *punto di ebollizione normale* della sostanza considerata. In modo analogo è definito il *punto di sublimazione normale*. Un esempio di sostanza che non fonde ma sublima a pressione normale è dato dall'anidride carbonica solida (si veda § 104, 4).

Ed infine, possono coesistere in equilibrio di fase le tre fasi di una stessa sostanza, solida, liquida e gassosa. Ma per questo si richiede non solo una determinata temperatura, ma anche una determinata pressione. Ad esempio, per l'acqua la pressione deve essere 4,58 mm Hg. La temperatura alla quale coesistono in equilibrio le tre fasi (solida, liquida e gassosa della stessa sostanza) è detta *punto triplo* di questa sostanza.

§ 3. *Scale termometriche empiriche*

1. Abbiamo descritto un metodo che permette di verificare l'uguaglianza o la diversità di temperatura di due corpi, ma non abbiamo ancora definito la temperatura dal punto di vista *quantitativo*. Per risolvere questo problema è necessario costruire *una scala termometrica*, cioè adottare un sistema di regole mediante le quali ogni temperatura può essere caratterizzata da un numero. Fino a che non abbiamo una definizione quantitativa di temperatura, la scelta di tali regole è arbitraria, poiché è sufficiente che la corrispondenza tra le temperature ed i numeri sia biunivoca.

Una scala di temperatura può essere stabilita mediante qualsiasi termoscopio. Graduato secondo una regola determinata, il termoscopio diventa *un termometro*, cioè uno strumento per la misura della temperatura. Un termometro deve possedere le qualità di *sensibilità*, di *precisione* e di *riproducibilità* di queste misure. Un'altra proprietà utile dei termometri è la *velocità di passaggio* allo stato di equilibrio termico con i corpi la cui temperatura deve essere misurata.

L'elemento essenziale della maggior parte dei termometri è il *corpo termometrico* che viene messo in contatto termico con un corpo la cui temperatura deve essere misurata. La grandezza fisica che funge da indicatore di temperatura si dice *grandezza termometrica*. Ad esempio, nei termometri a liquido, il corpo termometrico è un liquido (il mercurio, ad esempio) che si trova nel bulbo del termometro; la grandezza termometrica corrispondente è il volume di liquido. Nei termometri a resistenza, i corpi termometrici sono i fili metallici o i semiconduttori, mentre le grandezze termometriche sono quindi le loro resistenze elettriche. Nei termometri a termocoppia, il corpo termometrico è una termocoppia, la grandezza termometrica è la forza elettromotrice che sorge nel caso di differenza di temperatura tra le saldature della termocoppia.

2. Prendiamo un termometro qualsiasi ed indichiamo con la lettera a la grandezza termometrica (volume di liquido, resistenza elettrica, forza elettromotrice, ecc.). Nel caso di riscaldamento la grandezza a deve variare *monotonamente*, altrimenti la corrispondenza tra a e la temperatura T non potrà essere biunivoca. Ad esempio, il volume di una data massa d'acqua non può fungere da grandezza termometrica, perché al variare della temperatura, esso assume un valore minimo (a circa 4° C). Per come viene scelta la grandezza a tra questa e la temperatura T vi è una relazione funzionale e cioè:

$$T = f(a).$$

Ma non si può precisare il tipo di funzione $f(a)$ finché non si è scelta la scala di temperatura. D'altra parte, l'introduzione di una scala di temperatura implica la scelta di una certa funzione $f(a)$. Per convenzione prendiamo per $f(a)$ *una funzione monotona* qualsiasi della grandezza a. Quindi, mediante lo stesso termometro si possono costruire un'infinità di scale di temperatura, che si distinguono tra loro per la scelta della funzione $f(a)$. Non c'è al-

cuna considerazione di principio, se non l'esigenza di semplicità, che consigli di preferire una di queste scale. Il metodo più semplice consiste nel porre come $f(a)$ *una funzione lineare omogenea*, cioè

$$T = Aa. \tag{3.1}$$

La costante A si può scegliere arbitrariamente. Dalla scelta di questa costante viene univocamente definita anche l'unità di temperatura, cioè il *grado*. Ma in pratica si procede in maniera diversa e cioè la costante A viene calcolata attribuendo convenzionalmente ad un certo punto di riferimento un valore convenzionale di temperatura, o a due punti di riferimento una prefissata differenza di temperature. Fino al 1954 la scala di temperatura era basata su *due punti di riferimento*: punto di ebollizione normale dell'acqua T_{eb} e punto di fusione normale del ghiaccio T_f. (Quest'ultima temperatura corrisponde all'equilibrio tra il ghiaccio puro e l'acqua liquida satura di aria.) Si imponeva, per definizione, che la differenza di temperatura tra questi punti di riferimento $T_{eb} - T_f$ fosse 100°. Quindi, partendo dalla (3.1), si calcola il valore della costante A con la seguente formula:

$$A = \frac{T_{eb} - T_f}{a_{eb} - a_f} = \frac{100}{a_{eb} - a_f}, \tag{3.2}$$

dove a_{eb} ed a_f sono i valori assunti dalla grandezza termometrica a nei corrispondenti punti di riferimento.

Gli studi sperimentali hanno mostrato che il punto triplo T_{tr} dell'acqua possiede però migliore riproducibilità dei punti normali di fusione del ghiaccio e di ebollizione dell'acqua. Quindi, in seguito ad una convenzione internazionale la scala di temperatura è stata fissata *in base a un solo punto di riferimento*, il punto triplo dell'acqua. Nella *scala di temperatura termodinamica assoluta* o *scala Kelvin* la temperatura del punto triplo è fissata in 273,16 gradi. La costante A corrispondente a questa scala deve essere calcolata secondo la seguente formula:

$$A = \frac{T_{tr}}{a_{tr}} = \frac{273{,}16}{a_{tr}}. \tag{3.3}$$

La scelta del valore numerico della temperatura al punto triplo è stata dettata dal desiderio di mantenere la divisione in 100 parti dell'intervallo di temperatura compreso tra i punti di riferimento di fusione del ghiaccio e di ebollizione dell'acqua, misurati per mezzo di un termometro a gas perfetto. In questo modo si stabilisce la correlazione e la possibilità di passaggio tra la scala di Kelvin e la scala fondata su due punti di riferimento che era utilizzata in precedenza. Le misure hanno mostrato che le temperature corrispondenti ai punti normali di fusione del ghiaccio e d'ebollizione dell'acqua sono, nella scala di Kelvin, di 273,15 e 373,15 gradi rispettivamente.

3. La procedura di costruzione della scala di temperatura, come quella del calcolo del valore T, dipendono dalla grandezza a scelta come indicato-

re. La temperatura T indicata da un termometro qualsiasi, è detta *temperatura empirica* e la scala corrispondente *una scala di temperatura empirica*. Dunque, a seconda della grandezza termometrica a è possibile realizzare un'infinità di scale di temperatura empiriche. In generale queste scale coincideranno solo nei principali punti di riferimento adottati per la costruzione di ciascuna scala (cioè nel punto triplo dell'acqua, se la scala è costruita in base ad un unico punto di riferimento, o nei punti normali di fusione del ghiaccio e di ebollizione dell'acqua, se la scala è costruita su due punti di riferimento). In tutti gli altri punti le scale empiriche non coincideranno. Ciò vuol dire che differenti termometri (a mercurio, ad alcool, termometri a resistenza che utilizzano fili di ferro e di rame) indicheranno temperature differenti per uno stesso corpo. Per eliminare la non unicità manifestatasi si può scegliere un determinato termometro come riferimento ed utilizzarlo per graduare tutti gli altri: ne segue che è necessario decidere quale dei termometri debba essere scelto come riferimento.

§ 4. *Scala termometrica dei gas perfetti*

1. Per trovare una soluzione preliminare di questo problema si può utilizzare il fatto che i cosiddetti *gas perfetti* (gas sufficientemente rarefatti) verificano, con un alto grado di precisione, la legge di Boyle-Mariotte: *il prodotto del volume V di una data massa di gas per la sua pressione P dipende solo dalla temperatura*. Questo prodotto può essere adottato come grandezza termometrica a ed il gas stesso come corpo termometrico. Così è definita la *scala termometrica dei gas perfetti*. La temperatura di un gas perfetto è quella misurata con un termometro a gas molto rarefatto. Indichiamo con la lettera maiuscola T la temperatura nella scala di temperatura dei gas perfetti. Allora la formula (3.1) si scriverà

$$PV = CT, \tag{4.1}$$

dove C è una costante il cui valore dipende solo dalla massa e dalla natura chimica del gas utilizzato.

Come mostra l'esperienza, il vantaggio della scala di temperature dei gas perfetti in confronto con tutte le altre scale empiriche consiste nel fatto che la temperatura T definita secondo la formula (4.1), dipende molto debolmente dalla natura chimica del gas che riempie il bulbo del termometro. Le indicazioni dei differenti termometri a gas utilizzati per misurare la temperatura di un dato corpo differiscono molto poco tra loro. Perciò, prima di una definizione più generale (si veda § 31), intenderemo per temperatura T la grandezza misurata con un termometro a gas perfetto.

In pratica un termometro a gas può essere realizzato mediante due metodi. Nel primo metodo il volume V del gas è mantenuto costante e la variazione di pressione P è quindi proporzionale alla variazione di temperatura. Nel secondo metodo si mantiene costante la pressione del gas e la misura di temperatura è data dalla sola variazione del volume V. In linea di principio

entrambi i metodi sono equivalenti, ma il primo è più comodo e per questa ragione è l'unico usato.

2. Il principio di funzionamento di un termometro a gas può essere compreso dallo schema della fig. 3. Per effettuare una misura, l'altezza del mercurio contenuto nel tubo a sinistra viene sempre mantenuta ad un livello fissato O, per assicurare un volume di gas costante nel bulbo A. In realtà il

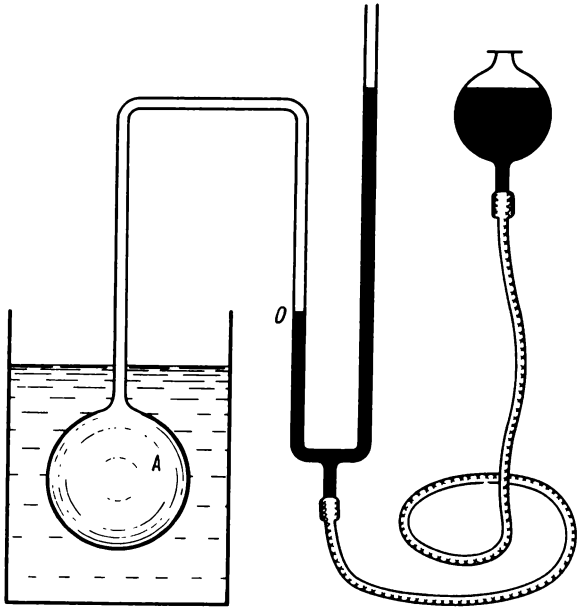

Fig. 3.

termometro a gas è un apparecchio molto complicato, e la misura della temperatura per mezzo di questo strumento è un procedimento sperimentale difficile che richiede una grande cura. Senza soffermarci sui dettagli, osserviamo che il termometro a gas è una boccia di vetro, di quarzo o di metallo di volume costante riempito con un gas reale e collegato ad un manometro mediante un tubo sottile. Come corpo termometrico veniva utilizzato l'idrogeno. Attualmente sono usati l'elio e l'azoto (quest'ultimo nel campo delle alte temperature dove l'elio non conviene perché sfugge attraverso le pareti della boccia). La pressione del gas è misurata per mezzo di un manometro mantenuto a temperatura standard. Conoscendo la pressione del gas si calcola la temperatura, tenendo conto di correzioni dovute alla variazione del volume della boccia, alle deviazioni del gas rispetto alla legge dei gas perfetti, ecc.

3. Per $T = 0$ l'equazione (4.1) dà $PV = 0$. Tenendone conto si conclude che a questa temperatura $P = 0$, perché il volume V non può diventare nullo. Inoltre, si dice, che questa è la temperatura più bassa possibile detta *zero assoluto di temperatura*. Benché questa sia una conclusione corretta, il

ragionamento è basato su una estrapolazione, e non si può dedurre una dimostrazione formale di questa proposizione.Quando ci si avvicina allo zero assoluto, si osservano scarti sempre più notevoli dalla legge dei gas perfetti. Tutti i gas cominciano a condensare prima di raggiungere lo zero assoluto. Una dimostrazione rigorosa dell'esistenza dello zero assoluto è basata sul *secondo principio della termodinamica* (vedi § 31).

La fisica classica postula che allo zero assoluto ogni moto atomico-molecolare cessa. In realtà non è così. La supposizione che gli atomi e le molecole siano immobili contraddice il *principio di indeterminazione di Heisenberg*. Allo zero assoluto esiste ancora un moto molto intenso delle particelle di cui è composto un corpo. Ad esso corrisponde un'energia minima la quale non può essere sottratta al corpo (a condizione che rimangano costanti il volume e tutti gli altri parametri esterni che definiscono lo stato del corpo). Ma questo moto non è di origine termica. L'energia ad esso corrispondente è detta *energia nulla*. La presenza dell'energia nulla spiega molti fenomeni. Ad esempio, l'energia di punto zero (come si usa anche dire) dell'elio liquido è tanto grande (tre volte maggiore del calore di evaporazione) che un cristallo di elio, sottoposto alla pressione del proprio vapore saturo, diventa instabile e passa allo stato liquido. La solidificazione dell'elio è possibile solo a pressione elevata: per effetto della pressione gli atomi di elio s'avvicinano e le forze di attrazione molecolare aumentano, il che rende possibile il passaggio dell'elio allo stato solido.

Dunque, *lo zero assoluto può essere definito come la temperatura alla quale nei corpi il moto termico cessa e resta solo un moto di particelle legato all'energia nulla*. Lo zero assoluto è la temperatura più bassa e più « fredda » possibile. La temperatura misurata a partire dallo zero assoluto, è detta *temperatura assoluta*. Fino a poco tempo fa l'unità di temperatura della scala dei gas perfetti si chiamava *grado Kelvin* in onore del fisico inglese lord Kelvin (1824-1907) il quale propose una scala di temperatura termodinamica che coincide con quella dei gas perfetti. Recentemente, quest'unità è stata denominata, più semplicemente, *kelvin* (il simbolo è K). Quest'unità è univocamente definita dalla condizione che la temperatura del punto triplo dell'acqua sia uguale a 273,16 K.

4. Non abbiamo ancora dato nessuna definizione precisa di ciò che significa esattamente « più freddo » e « più caldo ». Le percezioni sensoriali, che portano a nozioni di questo genere, non possono essere la base di una definizione quantitativa per le ragioni summenzionate. Una definizione precisa si basa sul concetto d'energia. Un corpo A si dice *più caldo* o *più riscaldato* del corpo B, se l'energia passa da A a B quando questi corpi sono messi in contatto termico; il corpo B in questo caso è detto *più freddo* o *meno riscaldato*.

5. Dato che le grandezze P e V per i gas perfetti non possono essere entrambe negative, la temperatura assoluta T definita dalla relazione (4.1), può essere o solo positiva, o solo negativa. Il primo caso si realizza quando la costante C è positiva ed il secondo quando essa è negativa. Dato che si è convenuto di considerare positiva la temperatura del punto triplo dell'ac-

qua, il secondo caso è escluso. (Si potrebbe adottare la convenzione inversa ed allora tutte le temperature assolute sarebbero negative.) Dunque, la temperatura assoluta definita per mezzo di un termometro a gas perfetto può essere *solo positiva*. Ai corpi più riscaldati corrispondono temperature più alte, a quelli meno riscaldati temperature più basse.

6. L'esistenza dello zero assoluto, temperatura al disotto della quale nessun corpo può più essere raffreddato, non dipende da nessuna definizione. Ma il fatto che a questa temperatura è attribuito il valore zero gradi, è ora solo una convenzione arbitraria. La temperatura potrebbe essere definita in modo che allo zero assoluto corrisponda un numero di gradi arbitrariamente predeterminato. Infatti, si potrebbe chiamare temperatura non la grandezza T definita dalla relazione (4.1), ma una qualsiasi funzione di questa grandezza. Ad esempio, si potrebbe definire la temperatura come logaritmo di T. Allora la temperatura di zero assoluto sarebbe espressa dal numero $-\infty$ e la scala di temperatura coprirebbe tutto l'intervallo da $-\infty$ a $+\infty$. Non c'è però alcuna ragione di rinunciare alla definizione tradizionale.

7. Insieme alla scala assoluta di temperatura, in fisica si usa anche la *scala di Celsius* (1701-1744), che è costruita a partire da due punti di riferimento principali: il punto normale di fusione del ghiaccio ed il punto normale d'ebollizione dell'acqua. La scala di Celsius differisce da quella assoluta per la posizione dello zero della graduazione. Se t è la temperatura in gradi Celsius e T è la temperatura assoluta in kelvin, si ha approssimativamente

$$t = T - 273{,}15\ ^\circ\mathrm{C}. \tag{4.2}$$

Utilizzando quest'espressione, l'equazione (4.1) che esprime la legge di Boyle-Mariotte, può essere scritta come segue:

$$PV = P_0V_0(1 + \alpha t), \tag{4.3}$$

dove P_0 e V_0 sono la pressione ed il volume del gas a temperatura $t = 0\ ^\circ\mathrm{C}$, ed α è un coefficiente costante il cui valore numerico è approssimativamente uguale a

$$\alpha = \frac{1}{273{,}15}\ ^\circ\mathrm{C}^{-1}.$$

A questo coefficiente può essere attribuita una doppia interpretazione fisica. Se la pressione del gas è mantenuta costante, la formula (4.3) diventa $V = V_0(1 + \alpha t)$ e mostra che α è il *coefficiente di dilatazione a pressione costante del gas*. Al contrario, se si mantiene costante il volume , allora $P = P_0(1 + \alpha t)$. Di qui si vede che α è un incremento di pressione $P - P_0$ del gas riferito ad una variazione unitaria della temperatura $t - t_0$, quando come temperatura iniziale viene presa $t_0 = 0\ ^\circ\mathrm{C}$. La quantità così definita è detta *coefficiente termico della pressione del gas*. Per i gas perfetti il coefficiente di dilatazione è uguale al coefficiente termico della pressione del gas.

Le formule (4.3) e (4.1) che stabiliscono una relazione lineare tra il prodotto PV e la temperatura non esprimono alcuna legge fisica e sono solo la conseguenza del metodo scelto per la costruzione della scala termometrica. La legge fisica oggettiva consiste nel fatto che per tutti i gas perfetti il coefficiente α è lo stesso. Questa legge è detta *legge di Gay-Lussac* (1778–1850). Come è stato già notato, proprio all'esistenza di questa legge è dovuta la preferenza data alla scala termometrica dei gas perfetti in confronto a tutte le altre scale empiriche.

8. La scala termometrica dei gas perfetti non può tuttavia essere considerata del tutto soddisfacente. In senso stretto, non esistono gas rigorosamente perfetti. Nel comportamento dei gas reali si osservano deviazioni dalle leggi di Boyle-Mariotte e Gay-Lussac, deviazioni diverse per ciascun gas. Perciò termometri a gas che utilizzano gas differenti danno indicazioni vicine, ma non completamente coincidenti. È vero che le divergenze tra le indicazioni tendono a zero se si aumenta il grado di rarefazione del gas. Ma ciò non ha luogo per tutte le temperature. A temperature superiori ai mille gradi, i gas poliatomici cominciano a dissociare, cioè le loro molecole si decompongono in atomi. A temperature ancor più elevate gli atomi si ionizzano, cioè si scindono in elettroni e ioni carichi positivamente. Questo spiega perché i gas non obbediscono più alle leggi di Boyle-Mariotte, anche se il loro grado di rarefazione è molto elevato. Ciò mostra che il termometro a gas non è conveniente per la misura di temperature elevate. I termometri a gas non valgono neanche per la misura di temperature molto basse: la diminuzione di temperatura finisce sempre per provocare la condensazione di tutti i gas reali. La più bassa temperatura che può essere misurata mediante un termometro a gas è all'incirca 1 K (a condizione che il termometro sia riempito di elio a bassa pressione).

Una scala termometrica razionale non deve dipendere dalle proprietà della particolare sostanza termometrica. Essa deve essere costruita in modo che, almeno in teoria si possa misurare qualsiasi temperatura, quale che sia, elevata o bassa. Queste condizioni vengono soddisfatte dalla *scala termodinamica assoluta di temperatura* fondata sul *secondo principio della termodinamica.* Essa è anche detta *scala di Kelvin*, il quale ha per la prima volta proposto questa scala nel 1848. Ne prenderemo conoscenza dettagliata al § 31.

La scala termodinamica assoluta, in fisica, è la *principale scala termometrica.* In tutte le condizioni in cui il termometro a gas è utilizzabile, questa scala non differisce praticamente dalla scala termometrica dei gas perfetti. Perciò nell'intervallo da 4 a 1338 K (punto di solidificazione dell'oro) la scala termodinamica assoluta è praticamente realizzata per mezzo del termometro a gas.

Problema

Un termometro a gas di volume costante è riempito con gas non perfetto, la cui equazione di stato ha la forma $P + \pi(V) = \varphi(V)T$, dove $\pi(V)$ e $\varphi(V)$ sono funzioni arbitrarie del volume e T è la temperatura data dalla scala termometrica dei gas perfetti. Questo termometro è

graduato per mezzo del metodo usuale dei due punti di riferimento. Dimostrare che le sue indicazioni coincideranno con quelle di un termometro identico riempito con gas perfetto, solo se le temperature dei punti di riferimento sono le stesse in entrambi i casi.

§ 5. *Tipi di termometri*

1. Tra i vari tipi di termometri conosciuti il più sensibile, il più preciso e quello le cui misure sono meglio riproducibili è senza dubbio il *termometro a gas*, in cui l'indicazione di temperatura è funzione della *pressione del gas* mentre il volume è mantenuto costante. La scala del termometro a gas coincide quasi esattamente con la scala termodinamica assoluta di Kelvin, e questo è il grande vantaggio del termometro a gas. Ma la sua costruzione ed il suo uso sono abbastanza complicati: questi termometri sono di grandi dimensioni, quindi ingombranti, inoltre raggiungono lentamente l'equilibrio termico. Per queste ragioni i termometri a gas sono raramente utilizzati a scopi tecnici. Essi sono abbastanza di rado utilizzati anche per gli studi fisici, per misure di bassa temperatura. I termometri a gas servono soprattutto come campioni per graduare termometri di altri tipi. Quindi i termometri a gas sono detti campioni *primari*, mentre gli altri termometri, graduati secondo le loro indicazioni e utilizzati per misure pratiche, si chiamano campioni *secondari*. Non è tuttavia necessario che ogni termometro secondario debba essere graduato secondo le indicazioni del termometro a gas. I termometri a gas sono principalmente utilizzati per la graduazione di « standard », negli istituti metrologici ed in alcuni laboratori di ricerca scientifica. Di solito per la graduazione dei termometri d'uso corrente si adoperano termometri secondari sufficientemente precisi, già graduati conformemente ai termometri a gas.

Fra i termometri secondari i più diffusi sono i *termometri a liquido* (soprattutto a mercurio), *a resistenza* e *termoelettrici*.

2. La costruzione dei termometri a liquido è nota a tutti e non è necessario considerare dettagliatamente questo problema. I termometri a liquido sono poco precisi, e per questa e per alcune altre ragioni essi non sempre sono adatti per le ricerche fisiche. Il loro campo di applicazione è limitato, alle basse temperature dalle proprietà dei liquidi ed alle alte temperature da quelle del vetro: a basse temperature tutti i liquidi congelano, ad alte temperature il vetro fonde. Tuttavia, questo tipo di termometri può essere utilizzato in un intervallo sufficientemente esteso di temperature, press'a poco da $-200°$ C a $+600°$ C. I liquidi più usati sono: 1) pentano (da -200 a $+20°$ C), 2) alcool etilico (da -110 a $+50°$ C), 3) toluene (da -70 a $+100°$ C), 4) mercurio (da $-38{,}86$ a $600°$ C). I più usati sono i termometri a mercurio. La temperatura di ebollizione del mercurio a pressione normale è di $357°$ C; all'aumentare della pressione essa cresce (a 4 atm fino a $450°$ C, ed a 30 atm fino a $500°$ C). Perciò per misurare temperature superiori a $357°$ C è necessario che il mercurio nel capillare del termometro si trovi ad una pressione molto superiore a quella atmosferica. A questo sco-

po il capillare viene riempito di gas. La pressione del gas può arrivare fino a 70 atm, e per resistere a questa pressione, le pareti del capillare debbono essere abbastanza spesse. La graduazione viene tracciata sulla superficie esterna del capillare per mordenzatura. Gli altri liquidi usati nei termometri differiscono dal mercurio per il fatto che essi bagnano le pareti del capillare, che deve quindi essere sempre riempito di gas per impedire la rottura della colonna di liquido, anche se non si misurano temperature elevate.

3. Il corpo termometrico dei *termometri a resistenza* è un filo conduttore, fatto di solito di un metallo puro ed a volte di una lega; la grandezza termometrica è la sua *resistenza elettrica.* La resistenza elettrica dei metalli cresce all'aumentare della temperatura. Il rapporto tra aumento di resistenza, corrispondente ad un incremento di temperatura di 1° C e valore della resistenza a 0° C è detto *coefficiente di temperatura della resistenza elettrica.* Per la maggior parte dei metalli puri (a temperature vicine alla temperatura ambiente) questo coefficiente è circa 0,4%. La dipendenza lineare della resistenza elettrica dei metalli dalla temperatura è verificata solo approssimativamente. Gli scarti rispetto a questo sono particolarmente evidenti a basse temperature. Perciò i termometri a resistenza hanno una scala non lineare e per essi è necessaria la campionatura con un termometro a gas.

I metalli più utilizzati per costruire termometri a resistenza sono il platino ed il rame puri. *Un termometro a filo di platino* può essere usato in un intervallo di temperature da 10 a 1100° C circa e quello *a filo di rame* dalle temperature dell'idrogeno liquido approssimativamente fino a 120° C. La precisione di questi termometri varia al variare della temperatura. Per il termometro a filo di platino (nell'intervallo di temperatura da 20 a 70 K) essa è circa 0,01 K, e nella misura di piccole differenze di temperature raggiunge 0,001 K. La precisione delle misure effettuate mediante un termometro a filo di rame è minore di circa un ordine di grandezza. Nei termometri a resistenza sono utilizzati anche altri metalli, ad esempio il nichel (al di sotto del punto di Curie, cioè a 376° C), nonché la lega ferro-nichel (70% Ni-30% Fe) nell'intervallo da 0 a 600°C. Per misura di bassa temperatura (da 3,4 a 273 K) può essere usato il termometro a filo d'indio puro.

La costruzione di questi termometri varia molto a seconda della loro destinazione. Il termometro a filo di platino è costruito arrotolando un sottile filo di platino (di diametro 0,05-0,1 mm con una resistenza a temperatura ambiente di 10-100 ohm) su di un supporto isolante di mica (termometri industriali), di porcellana o di quarzo. Le estremità del filo sono collegate, per mezzo di conduttori di rame, al sistema di misura di resistenza, ad esempio, ad un ponte di Wheatstone (1802–1875).

4. Un tipo particolare di termometro a resistenza è il *termometro a semiconduttore* detto anche *termistore.* Il corpo termometrico è un semiconduttore, ad esempio un carbone o un cristallo di germanio. I termometri a carbone o a germanio sono usati a temperature inferiori a 20 K. La resistenza dei semiconduttori diminuisce con l'aumento della temperatura. La loro resistività è di decine ed anche centinaia di volte più grande di quella dei metalli. Il coefficiente di temperatura della resistività è anch'esso circa 10 volte più grande. Proprio per questo i termometri a semiconduttore pos-

sono avere dimensioni straordinariamente piccole, e possono con notevole precisione misurare variazioni di temperatura di qualche millesimo di grado.

5. Molti metalli e leghe a temperature vicine allo zero assoluto passano dallo stato *normale* ad uno stato di *superconduttività* caratterizzato da una resistenza elettrica nulla. Questa transizione, però, si svolge tanto bruscamente che rende impossibile l'uso di questi materiali nella costruzione di termometri a resistenza. In termometria a bassa temperatura si utilizza a volte un termometro a resistenza in bronzo fosforoso, drogato con piombo (qualche parte su 10. 000). Poiché il passaggio dallo stato normale a quello di superconduttore è molto prolungato, si ha che la resistenza decresce quasi linearmente nell'intervallo di temperatura da 7 a 1 K.

6. Abbiamo già accennato al principio di funzionamento dei termometri a termocoppie. Un termometro a termocoppia consiste di due fili conduttori *A* e *B* di metalli diversi saldati alle estremità (si veda fig. 1). Quando le due saldature sono a temperatura differente, nel circuito della termocoppia circola corrente elettrica. Una delle saldature detta *saldatura di riferimento*, è mantenuta a temperatura costante, ad esempio, viene immersa nel ghiaccio fondente (*temperatura di riferimento*). L'altra saldatura detta *di misura*, viene messa in contatto termico con il corpo la cui temperatura deve essere misurata. Nel circuito della termocoppia è inserito *un millivoltmetro* per misurare la forza elettromotrice. Il valore della forza elettromotrice misurato è funzione della temperatura del corpo considerato. La taratura può essere, ad esempio, eseguita con un termometro a gas. Se la differenza di temperatura tra le saldature è piccola, la forza termoelettromotrice è esattamente proporzionale a questa differenza.

Lo schema per l'uso di una termocoppia è mostrato nella fig. 4. I fili *A* e *B* di metalli differenti sono rappresentati da linee in grassetto e doppie, i conduttori di rame *C* che collegano la termocoppia con il millivoltmetro,

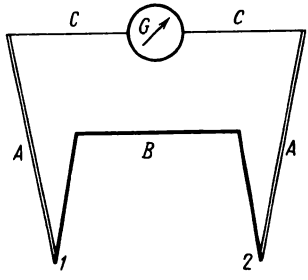

Fig. 4.

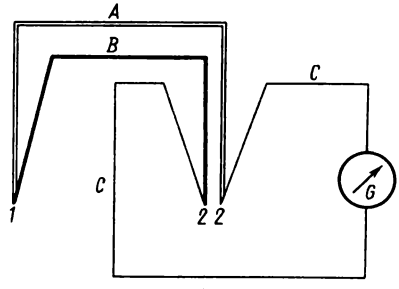

Fig. 5.

sono tracciati con linee sottili. Ciascuna saldatura, *1* o *2*, può essere utilizzata come saldatura di misura o di riferimento. È necessario che le saldature dei fili-conduttori *A* e *B* con estremità dei fili-conduttori di rame *C*, nonché i punti di contatto di questi ultimi con il millivoltmetro abbiano la stessa temperatura, poiché in caso contrario può nascere una corrente termoe-

lettrica supplementare che altera le indicazioni degli strumenti. Nella fig. 5 è riportato un migliore schema di inserimento di una termocoppia. La saldatura di riferimento *2,2* consiste difatti di due saldature che collegano il metallo *A* con il filo-conduttore di rame ed il metallo *B* con un altro filo-conduttore di rame. Queste due saldature debbono essere mantenute a temperatura costante.

Per la costruzione di termocoppie si usano sia metalli nobili, che altri metalli; tra questi ultimi segnaliamo alcune termocoppie costruite con:

1) rame-costantana (utilizzata tra -200 e $+350°$ C);
2) ferro-costantana (da utilizzare tra 0 e 750° C);
3) chromel-alumel (da utilizzare tra -200 e 1100° C);
4) chromel-costantana (da utilizzare tra 20 K e 1000° C). (La lega chromel contiene il 90% di Ni ed il 10% di Cr; l'alumel è composto del 94% di Ni, il 3% di Mn, il 2% di Al e l'1% di Si.)

Le termocoppie di metalli nobili sono le seguenti:

1) termocoppia di platino-rodio (da utilizzare fino a 1400/1600° C);
2) termocoppia di platino-iridio (da utilizzare fino a 1500° C);
3) termocoppia di iridio-rodio (da utilizzare fino a 2200° C).

Di particolare importanza è la termocoppia di platino-rodio. In questa termocoppia uno dei conduttori è di platino puro e l'altro di una lega composta del 90% di platino e del 10% di rodio. Si usano anche le termocoppie, in cui entrambi i conduttori sono leghe Pt-Rh, ma a contenuto di platino e rodio differente. Per la misura di temperature molto elevate (fino a 2600-3000° C) si utilizza una termocoppia di tungsteno-renio.

Con una scelta conveniente dei materiali, si possono fare misure in una vasta gamma di temperature (a partire approssimativamente da 4 fino a 3000 K) con alta precisione (in alcuni casi fino a $\pm 0{,}01°$ C) e con alta sensibilità (fino a 100 μV/° C per termocoppie metalliche e fino a qualche μV/° C per termocoppie a semiconduttore). Esse sono strumenti ideali per misure di differenza di temperatura, e in particolare piccole differenze in alcuni casi possono essere misurate con precisione fino a $\pm 0{,}001°$ C. Tra i loro pregi è necessario evidenziare la facilità di costruzione, la piccola capacità termica e la rapidità nel raggiungere l'equilibrio termico con i corpi studiati. Il maggior inconveniente è la piccola forza termoelettromotrice a basse temperature: tale forza decresce con il decrescere della temperatura e s'annulla allo zero assoluto. Con essa diminuisce anche la sensibilità della termocoppia. Così, ad esempio, la sensibilità della termocoppia di rame-costantana, la più usata nel campo delle basse temperature è circa 40 μV/K a temperatura ambiente, circa 17μV/K a 90 K, e solo 5μV/K a 20 K.

7. La misura di temperature molto alte, migliaia di gradi e più, incontra una difficoltà evidente: non esistono termometri sufficientemente refrattari resistenti a tali temperature. A temperatura abbastanza alta tutti i corpi fondono. Per misurare temperature così alte, occorre studiare la radiazione emessa. In questi casi, lo stesso oggetto radiante diventa corpo termometrico e la grandezza termometrica è *l'intensità di radiazione* emessa. Questi dispositivi termometrici sono chiamati *pirometri*. La loro costruzione è

dunque fondata sulle *leggi di radiazione* dei corpi riscaldati. Queste leggi saranno esposte nel volume che tratta l'ottica.

8. La misura di temperature molto basse (al di sotto di 1 K) incontra anch'essa molte difficoltà. In questi casi il contatto termico del termometro con il corpo raffreddato implica un lungo intervallo di tempo prima che si raggiunga l'equilibrio termico. Inoltre, molte grandezze termometriche, convenienti per misurare temperature usuali, diventano non utilizzabili a temperature molto basse: la pressione dei gas diventa troppo piccola, la resistenza non dipende più dalla temperatura ecc. Perciò, in questi casi, occorre valutare la temperatura dei corpi in base alla variazione di altre proprietà fisiche dei corpi stessi, ad esempio le proprietà magnetiche. Ma su questo cammino sorgono difficoltà serie, non superate ancora del tutto, legate alla correlazione della temperatura misurata in questo modo con la scala termodinamica di temperatura.

§ 6. *Scala termometrica internazionale pratica*

Le difficoltà sperimentali della misura di temperatura secondo la scala termodinamica assoluta hanno portato alla necessità di introdurre *una Scala termometrica internazionale pratica* (STIP). L'obiettivo è: costruire una scala termometrica che si possa usare facilmente e semplicemente per la taratura dei dispositivi tecnici e scientifici, assicurando allo stesso tempo una riproducibilità della scala termodinamica nel modo più preciso che la moderna tecnica di misura richiede. Le unità di temperatura di questa scala pratica sono il kelvin e il grado Celsius, a seconda della scelta dell'origine. La scala è stata riveduta varie volte: l'ultimo aggiornamento è stato fatto nel 1968.

La scala termometrica internazionale pratica del 1968 è basata su 11 punti fissi ben riproducibili ai quali sono assegnati valori determinati di temperatura (*punti di riferimento primari*). Le temperature di questi punti di riferimento primari sono riportate nella tab. I. Negli intervalli tra i punti di riferimento primari la scala termometrica è definita per mezzo di *formule d'interpolazione* che stabiliscono una correlazione tra la temperatura e le indicazioni dei termometri standard (termometro a resistenza di platino, termocoppia Rh/Pt, pirometro ottico) preventivamente graduati a partire da questi punti. Tutto il campo di temperatura coperto dalla Scala internazionale pratica-68 è suddiviso in intervalli in ognuno dei quali sono raccomandate proprie procedure di riproduzione di temperature e proprie formule d'interpolazione.

Nell'intervallo compreso tra 13,81 K (punto triplo dell'idrogeno) e 630,74° C (punto di solidificazione dell'antimonio) il dispositivo standard è il termometro a resistenza di platino. Questo intervallo è suddiviso in cinque intervalli più piccoli in ciascun dei quali si devono utilizzare proprie formule d'interpolazione. (Non le riportiamo perché sono molto ingombranti.)

Tavola 1

Punti di riferimento della Stip-68		Temperatura K	Temperatura °C
Punto fisso	Punto triplo di H_2O	273,16	0,01
Primari	Punto triplo di H_2 [1]	13,81	−259,34
	Punto d'ebollizione di H_2 [1] a 25/76 atm	17,042	−256,108
	Punto d'ebollizione di H_2 [1]	20,28	−252,87
	Punto triplo di O_2	54,361	−218,789
	Punto d'ebollizione di O_2	90,188	−182,962
	Punto d'ebollizione di H_2O	373,15	100
	Punti di solidificazione di		
	Sn	505,1181	231,9681
	Zn	692,73	419,58
	Ag	1235,08	961,93
	Au	1337,58	1064,43
Secondari	Punto d'ebollizione di ^4He	4,215	−268,935
	Punto triplo di N_2	63,148	−210,002
	Punto d'ebollizione di N_2	77,348	−195,802
	Punto di sublimazione di CO_2	194,674	−78,476
	Punto di solidificazione di Hg	234,288	−38,862
	Punto di congelamento di H_2O	273,15	0
	Punto triplo del fenossibenzene	300,02	26,87
	Punti di solidificazione di		
	In	429,784	156,634
	Bi	544,592	271,442
	Cd	594,258	321,108
	Pb	600,652	327,502
	Punti d'ebollizione di		
	Hg	629,81	356,66
	S	717,824	444,674
	Punti di solidificazione dell'eutettico Cu—Al	821,38	548,23
	Sb	903,89	630,74
	Al	933,52	660,37
	Cu	1357,6	1084,5
	Ni	1728	1455
	Co	1767	1494
	Pd	1827	1554
	Pt	2045	1772
	Rh	2236	1693
	Ir	2720	2447
	W	3660	3387

[1] Una miscela d'equilibrio di orto- e paraidrogeno.

Nota. Tutte le temperature riportate in questa tabella si riferiscono alla pressione di un'atmosfera standard eccezion fatta per temperature dei punti tripli e della temperatura 17,042 K.

Tra 630,74° C e 1064° C (temperatura di solidificazione dell'oro) la STIP è stabilita con l'aiuto della termocoppia Pt 10 Rh/Pt. Se una saldatura della termocoppia è mantenuta a 0° C, la temperatura t dell'altra saldatura è legata alla forza elettromotrice $\mathscr{E}$ della termocoppia dalla relazione

$$\mathscr{E} = a + bt + ct^2,$$

dove le costanti a, b, c sono calcolate a partire dalle misure di $\mathscr{E}$ nei punti di solidificazione dell'antimonio, dell'argento e dell'oro.

Nei punti fissi la Scala termometrica internazionale pratica riproduce esattamente la scala termodinamica; negli intervalli compresi tra i differenti punti fissi gli scarti tra le due scale sono tanto piccoli da poter essere trascurati nella maggior parte dei casi.

Al di sopra della temperatura di solidificazione dell'oro si utilizza un pirometro ottico graduato per mezzo delle leggi di radiazione termica dei corpi incandescenti.

Per stabilire la scala termometrica nell'intervallo 0,8-5 K sono, di regola, utilizzate le misure di pressione dei vapori saturi d'elio. Al di sotto di 0,8 K la temperatura è di solito determinata per mezzo delle misure o della pressione di vapor saturo dell'isotopo raro ^{3}He (fino a 0,4 K), o della suscettività magnetica di alcuni sali paramagnetici (fino a $\sim 10^{-3}$ K).

§ 7. *Le leggi dei gas perfetti*

1. *Sono detti perfetti i gas che verificano rigorosamente le leggi di Boyle-Mariotte e di Gay-Lussac.* Queste leggi sono espresse dalle equazioni (4.1) e (4.3) con la condizione supplementare che la costante α sia la stessa per tutti i gas perfetti. Tutti gli altri gas sono detti *reali.*

L'equazione (4.1) che collega la temperatura, la pressione ed il volume di un gas perfetto, allo stato d'equilibrio termico è detta *equazione di stato dei gas.* La costante C che figura in quest'equazione è proporzionale alla massa e dipende dalla natura chimica del gas. Introduciamo una nuova unità, la *mole*, unità di quantità di materia, la cui massa è diversa per ciascuna sostanza. Si dice mole di una sostanza una quantità di materia, contenente tante molecole quanti atomi sono contenuti in 12 g dell'isotopo di carbonio C^{12}. Mille moli costituiscono una *kilomole.* Dunque, per definizione, una mole di qualsiasi sostanza contiene lo stesso numero di molecole. Nella teoria cinetica dei gas vedremo che i gas perfetti verificano la *legge di Avogadro.* Secondo questa legge, *volumi uguali di gas perfetti, a temperatura e pressione uguali, contengono lo stesso numero di molecole.* Ne segue che, a una data temperatura, il prodotto PV per una mole di qualsiasi gas perfetto ha lo stesso valore. Su questo fatto si basa la misura del valore assoluto di una mole in grammi, nonché delle masse molecolari dei gas. È stato stabilito che una mole d'ossigeno contiene circa 32 g d'ossigeno, una mole d'azoto 28 g d'azoto, una mole d'idrogeno 2,016 g d'idrogeno ecc. Questi numeri danno allo stesso tempo i valori delle *masse molecolari* delle sostanze corrispondenti.

Fino al 1961 la definizione dei valori delle moli e delle masse molecolari era fondata sulla *scala d'ossigeno*. Esistevano due scale, una *fisica* e l'altra *chimica*. Nella scala fisica all'isotopo principale ^{16}O veniva attribuita una massa atomica uguale esattamente a 16. Nella scala chimica si poneva che la massa atomica media di una miscela naturale degli isotopi dell'ossigeno fosse esattamente uguale a 16. Ma nelle misure di spettrometria di massa è più conveniente la *scala del carbonio*, poiché il carbonio forma un numero di composti diversi molto più grande di quanto non faccia l'ossigeno. La scala del carbonio è stata approvata nel 1961 dall'Unione internazionale di chimica pura ed applicata. In questa scala all'isotopo del carbonio ^{12}C è attribuita una massa atomica uguale esattamente a 12. La scala del carbonio differisce molto poco dalla scala fisica dell'ossigeno.

Per una mole o una kilomole di gas perfetto l'equazione di stato ha la seguente forma:

$$PV = RT, \tag{7.1}$$

dove la costante R, in virtù della legge di Avogadro, ha lo stesso valore per tutti i gas. Ciò era stato già rilevato da D.I.Mendeleev (1834—1907). L'equazione (7.1) è di solito detta *equazione di Clapeyron* (1799—1864) o *di Mendeleev-Clapeyron*; la costante R è detta *costante universale dei gas*. Il suo valore numerico può essere determinato misurando il volume V che occupa una mole di gas perfetto a pressione normale ($P = 1{,}01325 \cdot 10^6$ dine/cm^2) ed a 0° C ($T = 273{,}15$ K). Secondo i dati recenti $V = (22413{,}6 \pm 0{,}9)$ cm^3/mole. Utilizzando questo valore, è facile ottenere $R = (8{,}31434 \pm 0{,}00035) \cdot 10^7$ erg/(K · mole) = $(8{,}31434 \pm 0{,}00035)$ J/(K · mole) = 0,0821 l · atm/(K · mole).

Se il gas contiene ν moli, l'equazione di Clapeyron assume la forma

$$PV = \nu RT. \tag{7.2}$$

2. Stabiliamo ora l'equazione di stato per una miscela di gas perfetti. A questo scopo utilizziamo la *legge* empirica *di Dalton* (1766—1844). Supponiamo che alcuni recipienti di ugual volume V contengano gas perfetti differenti mantenuti alla stessa temperatura T. Indichiamo le pressioni di questi gas con $P_1, P_2, P_3, \ldots$ Quale pressione P troveremo se tutti i gas saranno racchiusi nello stesso recipiente di volume V, mantenendo la stessa temperatura T? La legge di Dalton afferma che

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots \tag{7.3}$$

Le pressioni $P_1, P_2, \ldots$ sono dette *pressioni parziali* dei gas contenuti nella miscela. Dunque, secondo la legge di Dalton *la pressione di una miscela di gas perfetti è uguale alla somma delle pressioni parziali di questi gas*. Supponiamo che sia ν_i il numero di moli del gas i-esimo. Allora $P_iV = \nu_iRT$. Moltiplicando per V entrambi i membri della relazione (7.3), si ottiene

$$PV = \nu RT,$$

dove ν è il numero totale di moli della miscela di gas perfetti, cioè $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \ldots$ L'equazione di stato di una miscela di gas perfetti ha quindi la stessa forma dell'equazione di stato di un gas perfetto chimicamente omogeneo. Perciò in base all'equazione di stato di un gas perfetto non si può decidere se si ha a che fare con un gas omogeneo o con una miscela meccanica di gas diversi.

§ 8. *L'equazione di stato e sue applicazioni allo studio dei processi infinitesimi*

1. L'esperienza mostra che, in condizioni di equilibrio termodinamico, esiste una relazione funzionale tra il volume V, la pressione P e la temperatura T non solo per i gas perfetti, ma anche per i gas reali e per qualsiasi corpo fisicamente omogeneo ed isotropo. Questa relazione funzionale può essere espressa con l'equazione

$$f(P, V, T) = 0. \tag{8.1}$$

La forma della funzione $f(P, V, T)$ è diversa per ciascun corpo. La relazione (8.1) è detta *equazione di stato di un corpo.* Per i gas perfetti l'equazione di stato è l'equazione di Clapeyron (7.1). I gas reali verificano l'equazione di Clapeyron solo in modo approssimato; debbono quindi essere introdotte correzioni che saranno considerate nel capitolo VIII.

L'equazione di stato rappresenta una delle più importanti caratteristiche delle proprietà macroscopiche dei corpi fisicamente omogenei. Come già accennato nell'Introduzione, essa non può essere dedotta teoricamente dai principi generali della termodinamica. La termodinamica utilizza per i suoi scopi le equazioni di stato ottenute o dall'esperienza, o dalla fisica statistica, per mezzo della quale possono essere dedotte teoricamente.

2. Data l'esistenza dell'equazione di stato le variazioni di P, V e T, in condizioni di equilibrio termodinamico non sono indipendenti, ma sono collegate tra loro. Se le variazioni di stato sono infinitesime, questa relazione può essere stabilita senza conoscere la forma concreta della funzione $f(P, V, T)$. A questo scopo risolviamo l'equazione (8.1) rispetto ad una delle variabili, ad esempio V, cioè esprimiamo il volume V in funzione di altre due variabili P e T: $V = V(P, T)$. Se la temperatura è mantenuta costante, e la pressione varia d'una quantità infinitamente piccola dP, il volume V riceverà un'incremento infinitamente piccolo definito dall'espressione

$$d_1 V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

L'indice T della derivata $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ indica che nella derivazione di V rispetto a P, la temperatura T deve restare costante. Le derivate di una funzione di due o più variabili indipendenti rispetto ad una di esse, supponendo che tutte le altre variabili indipendenti restino costanti, sono dette in matematica *derivate parziali.* Dunque, la quantità $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ è la derivata parziale del volume rispetto alla pressione a temperatura costante. Supponiamo ora che la pressione P sia mantenuta costante e la temperatura T acquisti un'incremento infinitesimo dT. Allora l'incremento di volume dV sarà rappresen-

tato dall'espressione

$$d_2V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

Se, infine, variano sia la pressione P, che la temperatura T, l'incremento risultante di volume sarà dato, a meno di infinitesimi di ordine superiore, dalla somma $dV = d_1V + d_2V$, o

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \tag{8.2}$$

Questa relazione risolve il problema posto.

La relazione (8.2) è valida per qualsiasi incremento infinitesimo dP e dT, quindi gli incrementi dP e dT possono essere considerati variabili indipendenti. Ma la formula (8.2) resterà valida anche nel caso in cui siano stati posti vincoli alle variazioni di P e T. Supponiamo, ad esempio, che il corpo in esame subisca una trasformazione in cui la pressione P è una funzione determinata della temperatura T. Allora le quantità dP e dT non sono più indipendenti. Ad esempio, per un processo a volume costante $dV = 0$, la relazione (8.2) diventa

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0.$$

Se risolviamo quest'equazione rispetto a $\frac{dP}{dT}$, la quantità risultante rappresenterà la derivata parziale $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V$, poiché dP e dT sono gli incrementi di pressione e di temperatura a volume costante. Dunque, abbiamo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

In virtù della relazione evidente

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T},$$

l'ultima identità può essere scritta nella forma

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{8.3}$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \tag{8.4}$$

3. Non è superfluo avvertire il lettore di non ridurre l'espressione al primo membro della (8.4) semplificando ∂P, ∂V e ∂T. In conseguenza di questa « riduzione » si otterrebbe un risultato assurdo: $+1 = -1$. La riduzione non può essere effettuata perché le quantità ∂P, ∂V e ∂T al numeratore hanno un significato diverso dalle analoghe quantità al denominatore. Ad esempio, ∂V al denominatore è l'incremento di volume che provoca un incremento di pressione ∂P, a temperatura T costante. Invece, la quantità ∂V al numeratore è l'incremento dello stesso volume prodotto dall'aumento T di temperatura, a pressione costante. Dunque, si tratta di incrementi di volume assolutamente differenti, il che non permette di semplificare ∂V. Ma la formula (8.4) mostra che, formalmente, questa riduzione può essere effettuata a condizione che essa sia accompagnata da un cambio di segno dell'espressione considerata. Questo dà una comoda regola per ricordare l'identità (8.4).

La relazione (8.3) permette di ricordare la regola di derivazione di una funzione di funzione: si distingue da questa regola solo per il segno meno al secondo membro. Ciò si spiega, come prima, poiché le quantità ∂V a denominatore e numeratore nella relazione (8.3) hanno un significato differente, come già abbiamo detto.

4. L'identità (8.3) o (8.4) permette di stabilire una relazione tra il coefficiente di dilatazione termica, il coefficiente termico di pressione ed il modulo di compressione triassiale di una sostanza chimicamente omogenea ed isotropa.

Si dice *coefficiente di dilatazione termica* α il rapporto tra l'incremento di volume di un corpo dovuto al suo riscaldamento di 1° C, ed il suo volume V_0 a 0° C, a condizione che la pressione P sia mantenuta costante. Dunque, per definizione si può scrivere

$$\alpha = \frac{V_{T+1} - V_T}{V_0} \qquad (P = \text{cost}).$$

In generale, il volume varia con la temperatura in modo relativamente lento, perciò la definizione data non differisce dalla definizione, teoricamente più soddisfacente,

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{8.5}$$

Si dice *coefficiente termico di pressione* β il rapporto fra l'incremento di pressione di un corpo dovuto al riscaldamento di 1° C e la pressione P_0 a 0° C, a condizione che il volume del corpo sia mantenuto costante. Passan-

do ancora dal rapporto tra gli incrementi finiti alle derivate, possiamo scrivere

$$\beta = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{8.6}$$

Ed infine, si dice *modulo* (o *modulo isotermo*, il che è più corretto) *di compressione triassiale K di una sostanza* il rapporto tra un incremento infinitesimo di pressione e la sua compressione relativa a temperatura costante:

$$K = \partial P: \left(-\frac{\partial V}{V}\right)_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{8.7}$$

In virtù dell'identità (8.4) tra le quantità α, β e K vale la seguente relazione:

$$\frac{V_0}{P_0 V}\frac{\alpha K}{\beta} = 1. \tag{8.8}$$

L'esperienza conferma la validità di questa relazione e quindi l'esistenza d'una relazione funzionale tra le quantità P, V e T.

Prendiamo, ad esempio, il mercurio a 0° C ed a pressione atmosferica. Il coefficiente di dilatazione termica è uguale a

$$\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ {}^\circ\mathrm{C}^{-1},$$

il modulo isotermo di compressione triassiale è

$$K = 2{,}56 \cdot 10^5 \text{ atm}.$$

Di conseguenza, si ha

$$\beta = \frac{\alpha K}{P_0} = 46^\circ\ \mathrm{C}^{-1}.$$

Ne segue che, per mantenere il volume del mercurio costante nel riscaldamento da 0° C a 1° C, è necessario applicare una pressione di 46 atm circa.

5. Il fatto che le identità (8.3) e (8.4) siano verificate non dipende dal significato fisico che hanno le quantità P, V e T. Queste espressioni sono identità puramente matematiche che esprimono in forma differenziale l'esistenza d'una relazione funzionale tra P, V e T. Quali che siano le quantità x, y e z, purché correlate dalla relazione funzionale $f(x, y, z) = 0$, tra le loro derivate parziali vale la seguente relazione:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x, \tag{8.9}$$

o

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{8.10}$$

Queste identità matematiche sono largamente utilizzate in termodinamica.

§ 9. *Parametri macroscopici*

1. In meccanica classica lo stato istantaneo di un sistema meccanico è definito dalle *coordinate* e dalle *velocità* delle particelle da cui è composto. In fisica molecolare l'applicazione letterale di questo procedimento di descrizione degli stati porta a dover determinare in ogni istante le coordinate e le velocità di tutte le molecole e di tutti gli atomi, di tutti gli elettroni, nuclei atomici e di tutte le altre particelle che compongono il sistema. Uno stato definito così dettagliatamente è detto *stato dinamico* o *microscopico*. La meccanica quantistica offre un altro metodo di descrizione degli stati microscopici, che qui non è necessario considerare. È solo importante osservare che una descrizione tanto dettagliata degli stati dei sistemi macroscopici, dovendo tener conto di un numero enorme di particelle presenti, non solo è impossibile di fatto, ma non presenta alcun interesse. La nozione di stato microscopico in senso classico o quantico è utile solo in quanto essa può essere legata a *proprietà macroscopiche dei corpi* e può servire per la definizione di queste ultime. In termodinamica gli stati d'equilibrio dei sistemi macroscopici sono descritti in modo molto più grossolano, per mezzo di un piccolo numero di *parametri macroscopici*. In genere questi parametri sono la pressione, la densità, la temperatura, la concentrazione, il volume del sistema, l'intensità dei campi magnetico ed elettrico, ecc. Uno stato descritto con l'aiuto dei parametri macroscopici è detto *stato macroscopico*. Proprio in questo senso la nozione di stato è usata in termodinamica. Lo stato d'equilibrio termodinamico di un gas, ad esempio, in assenza di campi di forze esterni, è completamente definito dalla sua massa, natura chimica, pressione e temperatura. Il volume V occupato dal gas non è un parametro indipendente e può essere calcolato dall'equazione di stato.

2. Per mettere in evidenza il significato dei parametri macroscopici dal punto di vista molecolare, consideriamo a titolo d'esempio la densità di un corpo gassoso, liquido o solido. Isoliamo mentalmente un piccolo volume invariabile V di spazio e supponiamo che sia M la massa di sostanza contenuta in questo volume. Si dice densità di una sostanza, contenuta nel volume V, il rapporto $\rho = M/V$. In conseguenza del moto termico, il numero di molecole e di atomi nel volume V, e quindi anche la massa M varia continuamente ed in modo disordinato col tempo. Ciò implica una variazione disordinata anche della densità ρ. Queste variazioni disordinate della densità o di altre grandezze fisiche sono dette *fluttuazioni*. Indichiamo con ρ_1, $\rho_2, \ldots, \rho_n$ i valori che la grandezza ρ assume negli intervalli di tempo $t_1, t_2, \ldots, t_n$ equidistanti. La loro media aritmetica è uguale a $\frac{1}{n}(\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)$ per definizione. L'esperienza mostra che, in condizioni esterne costanti, questa quantità tende verso un certo limite $\bar{\rho}$ quando sia il numero n che il tempo totale di osservazione $t_n - t_1$ diventano sufficientemente grandi. Nella descrizione macroscopica proprio il valore $\bar{\rho}$ viene detto densità del corpo. Se il volume V contiene una molecola o un piccolo numero di esse, le deviazioni dei valori istantanei di ρ dal suo valore medio $\bar{\rho}$

sono molto grandi: esse sono confrontabili con la densità $\bar{\rho}$ stessa. Con il crescere del volume V le deviazioni diventano sempre minori percentualmente. Per grandi volumi, contenenti un enorme numero di molecole, le fluttuazioni della densità sono poco percettibili. Osserviamo che la termodinamica fenomenologica non tiene conto delle fluttuazioni.

Gli altri parametri macroscopici, ad esempio la pressione del gas, si comportano come la densità La pressione sulle pareti di un recipiente è il risultato degli urti contro queste pareti delle molecole che si muovono disordinatamente a velocità termiche. Consideriamo una piccola parte della parete di area S. Supponiamo che sia F il valore istantaneo della forza con la quale le molecole agiscono su quest'area. La forza rapportata all'unità d'area è uguale a $P = F/S$. La grandezza P, come pure la densità, fluttua in modo disordinato nel tempo. In termodinamica non si considerano valori istantanei della grandezza P, ma quelli medi su lunghi intervalli di tempo, molto grandi in confronto con la durata di un urto, con la durata dell'intervallo di tempo tra due urti successivi o altri intervalli di tempo caratteristici. Questa grandezza media $\bar{P}$ nella considerazione macroscopica, è detta pressione del gas. Il fatto che la pressione del gas è registrata da strumenti rozzi come una forza continua nel tempo e distribuita in modo continuo sull'area su cui agisce, è dovuto all'enorme numero di molecole che bombardano quest'area, nonché all'estrema piccolezza delle molecole. Aumentando la sensibilità degli strumenti, si possono registrare anche variazioni disordinate e spontanee di pressione, dette fluttuazioni termiche.

Da questi esempi si vede che i parametri termodinamici macroscopici hanno il significato di *valori medi* (su di un lungo intervallo di tempo) di certe funzioni che caratterizzano lo stato dinamico di un sistema. La termodinamica fenomenologica considera solo questi valori medi, che verranno designati mediante ρ, P, V, . . ., cioè omettendo il trattino o qualsiasi altro segno di media.

3. I parametri macroscopici che definiscono lo stato di un sistema ed i suoi rapporti con i corpi circostanti sono suddivisi in parametri *interni* ed *esterni*. I parametri interni definiscono lo *stato interno del sistema*, mentre quelli esterni caratterizzano i *corpi esterni* ed i *campi di forze* che esercitano la loro azione sul sistema. Riportiamo qualche esempio di parametri interni ed esterni.

Consideriamo un gas contenuto in un recipiente a pareti solide. Il volume del recipiente è definito mediante la posizione dei corpi esterni che qui sono le pareti: questo è un parametro esterno. La pressione esercitata dal gas sulla parete del recipiente dipende dalle velocità del moto termico delle molecole di gas, ed è un parametro interno. Se il gas è bi- o poliatomico, le molecole si dissociano per riscaldamento, cioè si scindono in atomi o gruppi di atomi. Per riscaldamento ulteriore, gli atomi di gas si ionizzano, si scindono in ioni carichi ed elettroni. Il rapporto fra il numero di molecole dissociate e il loro numero totale si dice *grado di dissociazione* delle molecole di gas. In modo analogo è definito il *grado di ionizzazione*: rapporto fra il numero di atomi ionizzati ed il numero totale di atomi. Il grado di dis-

sociazione e quello di ionizzazione sono parametri interni. In un campo elettrico il gas è polarizzato ed in quello magnetico acquista proprietà magnetiche, il che si traduce nell'apparizione di momenti elettrico o magnetico del gas. Queste grandezze sono parametri interni, mentre le intensità dei campi magnetico ed elettrico, in cui si trova il gas, sono parametri esterni.

Supponiamo ora che un gas sia contenuto in un cilindro munito di un pistone mobile. Mettiamo sul pistone un peso Q. Se l'area del pistone è uguale a S, allora il peso Q esercita sull'unità di area del pistone una pressione $P = Q/S$. Così definita, la pressione P sarà un parametro esterno perché essa è definita dal peso di un corpo esterno, il peso Q. Il volume V del gas dipende dalla posizione della parete mobile del recipiente, cioè dal pistone. Ma ora il volume V diventa un parametro interno, perché la posizione del pistone carico dipende dalla pressione interna esercitata dal gas sul pistone.

In condizioni di equilibrio termodinamico ogni parametro interno è una funzione univoca (monodroma) dei parametri esterni e della temperatura del sistema. Questa proposizione è il risultato di generalizzazioni dei risultati sperimentali. Come esempio si può portare un'equazione di stato. Il parametro interno (pressione P del gas) è qui univocamente definito dalla temperatura del gas e dal parametro esterno, volume V del recipiente nel quale si trova il gas. La proposizine generale enunciata sopra è uno dei postulati più importanti della termodinamica assiomatica. L'equazione che esprime la relazione funzionale tra i parametri esterni ed interni di un sistema allo stato d'equilibrio termodinamico è detta *equazione di stato generalizzata di un sistema.*

II. PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

§ 10. *Introduzione*

Il *primo principio della termodinamica* esprime il principio di conservazione dell'energia per i fenomeni macroscopici in cui uno dei parametri essenziali, che definiscono lo stato dei corpi, è la temperatura. Le prime idee, relative a questo principio, risalgono agli anni quaranta del XIX° secolo, allorché venne stabilito che il calore non è una sostanza, ma *un moto interno* proprio di ciascun corpo.

In meccanica l'energia totale è composta dall'energia cinetica del moto macroscopico e dall'energia potenziale dei corpi macroscopici nei campi di forza esterni. Si può dimostrare, che per un sistema isolato, l'energia meccanica totale si conserva, cioè la sua quantità resta invariabile. Ma ciò è valido solo se tutte le forze agenti sono *conservative*. In presenza di forze dissipative (forze d'attrito) l'energia meccanica di un sistema isolato diminuisce. Ma gli esperimenti hanno mostrato che il lavoro delle forze dissipative è sempre accompagnato dalla produzione di calore. È risultato che il principio di conservazione dell'energia resta valido anche in presenza di forze dissipative, se la nozione di energia viene estesa mediante l'introduzione di una sua nuova forma, e cioè dell'*energia interna*, detta anche, non molto felicemente, *energia termica*. A questo problema lavorarono R. Mayer (1814-1878), Joule (1818-1889), Helmholtz (1821-1894) ed altri scienziati i cui nomi si collegano alla scoperta del principio di conservazione dell'energia in senso generale.

Dal punto di vista atomico le violazioni della legge meccanica di conservazione dell'energia sono spiegate dal fatto che la meccanica macroscopica non tiene conto di tutti i moti e di tutte le interazioni. In particolare, sfuggono i *moti interni degli atomi e delle molecole*, nonché le loro forze di interazione mutua. Le forze dissipative sono utili solo per una descrizione dei moti a livello macroscopico. Nel microcosmo degli atomi e delle molecole non esistono forze dissipative, tutte le forze sono conservative o giroscopiche. Ogni corpo dal punto di vista atomico è un sistema conservativo, costituito da un numero enorme di particelle, atomi e molecole. A questo sistema la legge meccanica di conservazione dell'energia è applicabile, ma a condizione che all'energia di moto macroscopico venga addizionata l'*energia di moto degli atomi e delle molecole*. Quest'ultimo moto costituisce il

calore. La termodinamica fenomenologica, per essere conseguente, deve introdurre una nozione generalizzata di energia meccanica, tale da interpretare in modo estensivo i risultati sperimentali senza ricorrere a concezioni atomistiche. Il nostro obbiettivo principale è l'introduzione di questa nozione generalizzata d'energia meccanica.

§ 11. *Processi quasi-statici*

1. I ragionamenti teorici della termodinamica utilizzano largamente i cosiddetti processi *quasi-statici*, cioè processi ideali composti da stati d'equilibrio in successione continua.

A titolo d'esempio consideriamo un cilindro chiuso da un pistone mobile che si sposta senza attrito. Supponiamo che nel cilindro si trovi un gas e che il pistone sia mantenuto in equilibrio mediante un carico Q (fig. 6). Se si rimuove una parte di carico o si aggiunge un nuovo carico, l'equilibrio sarà rotto. Ne risulterà un moto complicato del gas accompagnato da oscil-

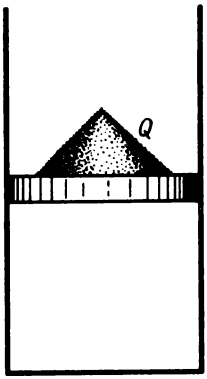

Fig. 6.

lazioni del pistone carico, ma dopo un certo tempo tutti questi moti si smorzeranno, ed il sistema raggiungerà un nuovo stato di equilibrio. Questi processi di non equilibrio sono molto complicati; i processi quasi-statici sono molto più semplici. Per provocare una dilatazione o una compressione quasi-statica di un gas, è sufficiente supporre che il caricamento o scaricamento del pistone proceda per porzioni infinitesime. Si può immaginare, ad esempio, che il pistone sia caricato di sabbia fine. Rimuoviamo o addizioniamo un granello di sabbia. Ciò implicherà una perturbazione infinitesimale dell'equilibrio. Quando l'equilibrio sarà ristabilito, rimuoviamo o addizioniamo un altro granello di sabbia. Ripetendo questo procedimento molte volte, si può rimuovere tutto il carico o aumentarlo di una quantità finita grande a piacere. Insieme con il carico avremo variato di una quantità finita anche il volume del gas. Questa trasformazione consiste di una

successione di trasformazioni infinitesime, ognuna delle quali perturba lo stato d'equilibrio solo in modo infinitesimo. Al limite, quando la massa di ogni granello di sabbia tende a zero ed il loro numero totale all'infinito, si ottiene una trasformazione infinitamente lenta composta da una successione di stati d'equilibrio. Questa trasformazione limite si chiama *reversibile*. A rigore una trasformazione reversibile deve essere distinta da una quasi-reversibile o quasi-statica. Ma è necessario tener presente che una trasformazione rigorosamente reversibile non si realizza mai in natura. Perciò nella maggior parte dei casi la trasformazione quasi-reversibile è detta semplicemente reversibile, omettendo il prefisso quasi. Lo faremo anche noi ogni volta che questa semplificazione non provocherà equivoci.

2. L'importanza delle trasformazioni quasi-statiche risulta dalla grande semplificazione che si introduce negli studi termodinamici. Ciò è dovuto al fatto che una descrizione istantanea dello stato di un sistema, che effettua una trasformazione quasi-statica, richiede *tanti parametri quanti sono utilizzati per la descrizione di uno stato d'equilibrio*. Per un gas questi parametri sono due, il volume e la temperatura. Per sistemi più complicati il numero di parametri sarà diverso, ma, se la trasformazione è quasi-statica, esso di regola non è grande. Al contrario, la descrizione dello stato di un sistema che effettua una trasformazione non quasi-statica complessa, ad esempio un moto turbolento di un liquido o di un gas, richiede in generale *un numero infinito* di parametri.

Le trasformazioni quasi-statiche, come già detto, non si realizzano mai in natura; tali processi sono astrazioni. Essi però possono essere avvicinati con una precisione arbitraria. Numerose trasformazioni reali, che avvengono a velocità finita, possono spesso considerarsi approssimativamente quasi-statiche. Tali sono, ad esempio, le trasformazioni di dilatazione dei gas nei cilindri dei motori termici o dei compressori. La formazione delle zone di condensazione e di dilatazione dell'aria in un'onda sonora può anch'essa essere considerata come una trasformazione approssimativamente quasi-statica.

3. In termodinamica s'incontrano spesso le seguenti trasformazioni quasi-statiche: 1) *trasformazioni isocore* che avvengono a volume costante (V = cost); 2) *trasformazioni isobare* nelle quali la pressione resta costante (P = cost); 3) *trasformazioni isoterme* che si svolgono a temperatura costante (T = cost). Come tutte le altre trasformazioni quasi-statiche, queste tre trasformazioni possono essere graficamente rappresentate con linee continue (si veda il seguente paragrafo). Le curve corrispondenti sono dette *isocora* (V = cost), *isobara* (P = cost) e *isoterma* (T = cost).

§ 12. *Lavoro macroscopico*

1. Consideriamo di nuovo un gas contenuto in un cilindro munito di un pistone mobile (fig. 7). Calcoliamo il lavoro infinitesimo o *lavoro elementare* δA eseguito dal gas durante una dilatazione quasi-statica infinitamente

piccola la quale aumenta il suo volume di dV. La forza di pressione del gas sul pistone è uguale a $F = PS$, dove S è l'area del pistone. Se il pistone si sposta di una distanza dx, il gas eseguirà un lavoro $\delta A = F\,dx = PS\,dx$, quindi

$$\delta A = P\,dV, \tag{12.1}$$

poiché l'incremento di volume è uguale a $dV = S\,dx$.

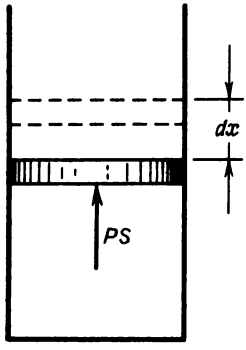

Fig. 7.

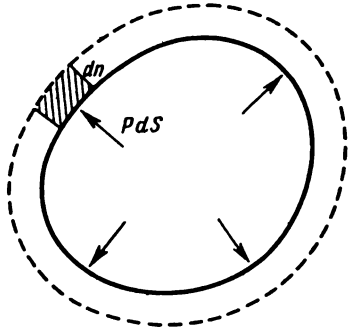

Fig. 8.

L'espressione (12.1) è verificata anche nel caso generale di variazioni di volume di un qualsiasi corpo sottoposto ad una pressione esterna costante. Supponiamo, ad esempio, che il gas sia contenuto in un involucro a pareti elastiche e che questo involucro si dilati in modo quasi-statico (fig. 8). Il lavoro eseguito dal gas per uno spostamento di un elemento di area dS di un tratto dn lungo la normale a dS è uguale a $P\,dS\,dn$, o PdV, dove $dV = dS\,dn$ è il volume elementare (zona tratteggiata della fig. 8). Per calcolare il lavoro elementare totale δA, è necessario integrare l'espressione $P\,dV$ rispetto al volume dello strato compreso tra due posizioni successive infinitamente vicine dell'involucro. Poiché la pressione P è la stessa, essa può essere portata fuori del segno d'integrale, il che conduce a $\delta A = P\int dV = P\Delta V$, dove ΔV è il volume dello strato menzionato, uguale all'incremento di volume del gas nel processo considerato. Introducendo per esso l'espressione dV, ricaviamo di nuovo la formula (12.1). Per l'applicabilità dell'enunciato non importa che nell'involucro sia contenuto gas. L'enunciato è valido per qualsiasi sostanza che subisce una pressione costante. Non è essenziale neppure la presenza dell'involucro, poiché il suo ruolo può essere assolto dalla superficie del corpo.

Nel caso di trasformazioni quasi-statiche la pressione interna P del gas al limite è sempre uguale alla pressione esterna del pistone P_{est}. Solo in questo caso lo stato interno di un gas può essere caratterizzato da due parametri P e V e solo allora la trasformazione può essere reversibile e procedere in modo infinitamente lento. Nel caso contrario avrà luogo un moto macroscopico accelerato a velocità finita del pistone e di certe parti del gas, e per la descrizione dello stato interno del gas sarà necessario un numero infinito

di parametri. Se la trasformazione non è quasi-statica, ma la pressione esterna su tutta la superficie è la stessa, il lavoro delle forze esterne sarà dato dall'espressione

$$\delta A_{est} = -P_{est} dV. \tag{12.2}$$

Per le trasformazioni quasi-statiche $P_{est} = P$, e pertanto $\delta A_{est} = -\delta A$. Nel caso di trasformazioni irreversibili ciò in generale non è valido ed il lavoro di un sistema non si può scrivere per mezzo di un'espressione semplice. Dunque, la formula (12.1) si applica solo a trasformazioni quasi-statiche. In questo paragrafo tutte le trasformazioni considerate sono quasi-statiche.

2. Per passare dal lavoro elementare δA al lavoro corrispondente ad una trasformazione finita, è necessario calcolare l'integrale

$$A = \int P\, dV. \tag{12.3}$$

Ma un simile calcolo è possibile solo se la pressione è una funzione definita del volume V. Secondo l'equazione di stato, P dipende non solo da V ma anche da T. Variando nel corso della trasformazione la temperatura in modi diversi, si può far passare questo sistema dallo stato iniziale a quello finale mediante un numero infinito di procedure. Ad ogni procedura corrisponde una funzione $P = P(V)$ ed un valore dell'integrale della formula (12.3). Quindi, *il lavoro A non può essere calcolato con l'assegnazione degli stati iniziale e finale del sistema. Il suo valore dipende anche dal metodo o « cammino » di passaggio dallo stato iniziale a quello finale.* Le grandezze di questo tipo *non sono funzioni di stato.* Al contrario, le grandezze aventi valori completamente determinati in ogni stato del sistema sono dette *funzioni di stato.* Tale è, ad esempio, la temperatura di un sistema in equilibrio termodinamico.

3. Il metodo grafico si adatta particolarmente bene per mettere in evidenza tutte le particolarità del problema studiato. Esso utilizza il fatto che lo stato d'equilibrio di un corpo fisicamente omogeneo ed isotropo è interamente definito con l'assegnazione di due parametri, ad esempio, V e P. La temperatura T può essere determinata per mezzo di questi parametri dall'equazione di stato $T = T(V, P)$. Lo stato del corpo è allora rappresentato da un punto del piano coordinato VP, dove in ascisse viene riportato il volume V ed in ordinate la pressione P. Quando il sistema esegue una trasformazione quasi-statica, il punto che rappresenta il suo stato descrive sul piano VP una linea continua. Quindi, le trasformazioni quasi-statiche sono rappresentate da curve continue. Al posto delle variabili V e P si possono usare le variabili T e V o T e P. Tuttavia per rappresentare graficamente il lavoro eseguito sono più adatte le variabili V e P. Gli stati e le trasformazioni di non equilibrio non possono essere rappresentate mediante punti e curve piane, perché per definire uno stato di non equilibrio due parametri non sono sufficienti. Gli stati di non equilibrio sono in generale caratterizzati da un numero infinito di parametri.

Supponiamo che un sistema passi in modo quasi-statico dallo stato M allo stato N lungo la curva $M1N$ (fig. 9). Questa curva definisce la pressione P come funzione univoca del volume V. Il lavoro A del sistema è allora definito: esso è numericamente uguale all'area del « trapezio curvilineo » $M_1M1NN_1M_1$. Se facciamo passare il sistema dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale lungo un'altra curva $M2N$, il lavoro corrispondente A_1 sarà rappresentato da un'altra area $M_1M2NN_1M_1$. In generale si ha $A_1 \neq A$.

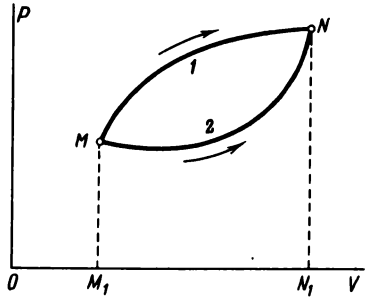

Fig. 9.

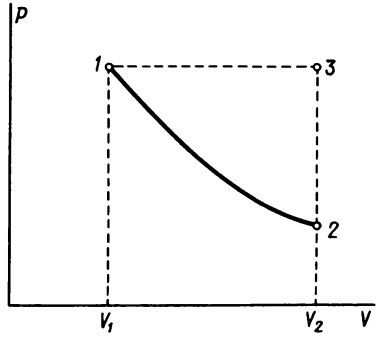

Fig. 10.

Calcoliamo, ad esempio, il lavoro eseguito da una mole di gas perfetto durante una dilatazione isoterma (cioè una dilatazione a temperatura costante). Consideriamo un gas contenuto in un cilindro munito di un pistone mobile il quale porta un certo carico. Facciamo decrescere il carico in modo infinitamente lento e continuo, ed allo stesso tempo riscaldiamo il gas affinché la sua temperatura durante la dilatazione resti costante. Il processo grafico di dilatazione del gas sarà rappresentato sul piano VP da un tratto dell'iperbole $PV = RT = \text{cost}$ (fig. 10). Il lavoro eseguito dal gas è uguale a

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (12.4)$$

Si può far passare il gas dallo stato iniziale *1* allo stato finale *2* mediante un numero infinito di altri metodi. Ad esempio, si può, mantenendo costante la pressione del gas (cioè senza variare il carico applicato al pistone), riscaldare il gas, aumentando il suo volume fino al valore $V = V_2$. Questo processo nella fig. 10 è rappresentato dalla retta orizzontale *1 – 3*; il gas compie il lavoro $A_1 = P_1(V_2 - V_1)$. Poi, fissando il pistone e raffreddando il gas, si può portare la sua pressione fino al valore P_2. Questo processo si svolge senza lavoro; nella fig. 10 esso è rappresentato dalla retta verticale *3 – 2*. In conseguenza di queste procedure il sistema passerà allo stesso stato finale *2*, dopo aver eseguito il lavoro $A_1 = P_1(V_2 - V_1) > A$. L'esempio

citato mostra in modo evidente che il lavoro dipende non solo dagli stati iniziale e finale, ma anche dal metodo (o cammino) di passaggio del sistema da uno stato ad un altro. Quindi, il lavoro non è una funzione di stato.

4. Se, in seguito a trasformazioni il sistema è ritornato allo stato iniziale, si dice che esso ha percorso *un ciclo* o ha effettuato *una trasformazione ciclica*. Una trasformazione (o processo) quasi-statica ciclica è rappresentata con una curva chiusa nel diagramma *VP* (fig. 11). Il lavoro eseguito dal sistema è numericamente uguale all'area del ciclo (superficie tratteggiata nella fig. 11). Inoltre, se il punto che rappresenta lo stato del sistema percorre il ciclo in senso orario, il lavoro è positivo. Al contrario, se il ciclo è percorso in senso antiorario, questo lavoro è negativo.

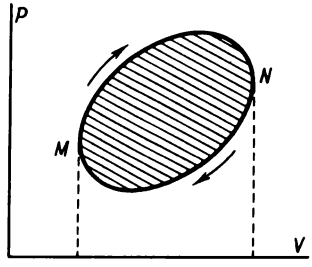

Fig. 11.

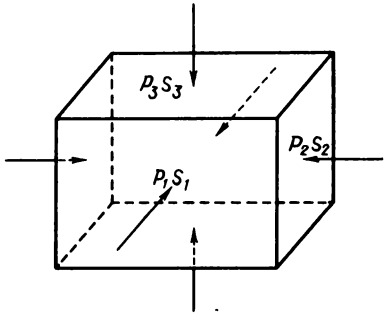

Fig. 12.

5. Abbiamo trovato l'espressione per il lavoro elementare ed abbiamo precisato le proprietà di questa grandezza nel caso di un gas o di un corpo omogeneo isotropo sottoposto ad una pressione esterna costante. Poiché lo stato interno di questi sistemi è definito da due parametri, ad esempio P e V, talvolta vengono detti *sistemi semplici* o *sistemi a due gradi di libertà*. Possono esistere sistemi a molti gradi di libertà, e il loro stato interno è definito dalla temperatura T e da vari parametri esterni $a_1, a_2, \ldots, a_n$. In questo caso il lavoro dipende come sempre dal percorso, ma al posto della formula (12.1) si deve scrivere

$$\delta A = A_1 da_1 + A_2\, da_2 + \ldots + A_n da_n, \qquad (12.5)$$

dove $A_1, A_2, \ldots$ sono funzioni dei parametri $a_1, a_2, \ldots$ e della temperatura T, dette *forze generalizzate*. Consideriamo, ad esempio, un parallelepipedo rettangolo composto da una sostanza omogenea ed isotropa (fig. 12). Se le sue facce sono sottoposte a pressioni normali P_1, P_2 e P_3, il lavoro elementare eseguito dal sistema è dato dall'espressione

$$\delta A = P_1 S_1 dx_1 + P_2 S_2 dx_2 + P_3 S_3 dx_3,$$

dove dx_1, dx_2, dx_3 sono gli allungamenti degli spigoli del parallelepipedo, e S_1, S_2, S_3 sono le aree delle facce corrispondenti. Le forze generalizzate sono definite dalle espressioni $A_1 = P_1S_1$, $A_2 = P_2S_2$, $A_3 = P_3S_3$.

§ 13. *Primo principio della termodinamica applicato ad un sistema contenuto in un involucro adiabatico*

1. Supponiamo che un sistema termodinamico sia contenuto in un involucro che lo separi da altri corpi. Supponiamo inoltre che le diverse parti dell'involucro possano spostarsi, come nel caso di un cilindro a pistone mobile contenente gas. Lo stato del sistema all'interno dell'involucro può essere modificato in vari modi. Uno di questi consiste nello *spostamento meccanico delle parti dell'involucro* o, in generale, in *una variazione di parametri esterni* che, insieme con la temperatura, definiscono lo stato interno del sistema. Questo metodo è di regola accompagnato dalla produzione di un lavoro meccanico. Il lavoro delle forze esterne, legato allo spostamento dell'involucro o ad una variazione dei parametri esterni, è detto *lavoro macroscopico* fornito al sistema. Indichiamo questo lavoro con il simbolo A_{est}, a differenza del lavoro fatto dal sistema stesso, indicato con il simbolo A. Nel paragrafo precedente sono state riportate formule per il calcolo del lavoro A o A_{est} a seguito di trasformazioni quasi-statiche. In questo caso si ha sempre $A = -A_{est}$. Ora consideriamo un caso più generale in cui la trasformazione non sia necessariamente quasi-statica. In generale, per tale trasformazione, $A \neq A_{est}$.

La produzione di lavoro non è necessariamente legata ad una variazione di volume. Così, nei famosi esperimenti di Joule per la determinazione dell'equivalente meccanico del calore, le palette fisse sono componenti del vaso calorimetro in cui è contenuto il sistema, ad esempio acqua. Ruotando le palette mobili, viene fornito al sistema un lavoro meccanico. Questo lavoro si manifesta con il riscaldamento dell'acqua contenuta nel calorimetro.

Citiamo un altro esempio in cui lo stato interno di un sistema si modifica in conseguenza di un lavoro meccanico. Prendiamo un tubo di plexiglas a pareti spesse nel quale scorre un pistone a tenuta. Chiudiamo l'altra estremità del tubo, inserendo anche un pezzetto di fulmicotone. Se spingiamo rapidamente il pistone, dentro al tubo, l'aria contenuta si riscalda tanto che il fulmicotone si incendia (acciarino pneumatico).

Ma lo stato dei corpi contenuti in un involucro può essere modificato anche senza spostare le pareti. Ad esempio, l'acqua nel calorimetro di Joule o l'aria nel tubo dell'esperimento precedente possono essere riscaldati, per mezzo di un becco a gas, alla stessa temperatura che avrebbero aggiunto mediante lo spostamento meccanico delle pareti. In definitiva questi corpi si troveranno negli stessi stati finali. Lo stato dei corpi in un involucro può essere modificato anche con campi di forza, ad esempio elettrico o magnetico. In generale, lo stato di un sistema contenuto in un involucro può

essere cambiato modificando i parametri esterni e la temperatura dei corpi circostanti.

2. Nel § 1 abbiamo introdotto la nozione di involucro adiabatico e sono stati riportati esempi di involucri approssimativamente adiabatici. Daremo ora una definizione più rigorosa di involucro adiabatico. Un involucro si dice *adiabatico* quando lo stato di un sistema che vi sia contenuto resta invariato quali che siano le variazioni della temperatura dei corpi circostanti ed i valori dei parametri esterni sono mantenuti costanti. Quindi, per modificare lo stato di un sistema in un involucro adiabatico occorre modificare i parametri esterni. Un sistema contenuto in un involucro adiabatico è detto *adiabaticamente isolato.*

3. La proposizione che consente di estendere alla termodinamica la nozione di energia è la seguente. *Se un sistema di corpi è adiabaticamente isolato, il lavoro delle forze esterne fornito al sistema dipende solo dagli stati iniziale e finale, ma non dipende assolutamente dal percorso seguito dal sistema nel passaggio dallo stato iniziale a quello finale.* Ciò non contraddice la proposizione secondo la quale il lavoro dipende dal cammino, enunciata nel § 12. Infatti ci riferiamo ora alle sole trasformazioni che assicurano l'isolamento adiabatico del sistema.

Consideriamo questa tesi come un postulato che esprime il primo principio della termodinamica. La sua validità è verificabile con esperimenti. Gli esperimenti diretti che confermano questo postulato sono quelli classici di Joule per la determinazione dell'*equivalente meccanico del calore.* Questi esperimenti sono ben noti e non è necessario descriverli, ma è necessario precisare cosa dimostrano. Le pareti del calorimetro di Joule sono, con buona approssimazione, un involucro adiabatico in cui è contenuta acqua o un altro liquido. Lo stato del liquido a riposo nel calorimetro è definito da due parametri, ad esempio pressione e temperatura. Negli esperimenti di Joule la pressione resta costante. L'unico parametro variabile, che definisce completamente lo stato del liquido in riposo, è la temperatura. Lo stato del liquido può essere modificato mediante diversi metodi. Si possono utilizzare mescolatori e diaframmi di forme varie, fabbricarle di materiali diversi, variare il loro numero e le loro posizioni, in breve, si può variare a piacere la costruzione del calorimetro. Il mescolatore può essere ruotato rapidamente o lentamente, in modo uniforme o non uniforme. Il liquido può scorrere con moto laminare, oppure il suo moto può essere agitato e turbolento. Tutto ciò si riflette sull'andamento e sulla velocità del processo. Ma gli esperimenti di Joule hanno dimostrato che il lavoro meccanico, che deve essere speso per far passare il sistema da uno stato rigorosamente fissato ad un altro ugualmente definito, non dipende dal percorso di passaggio del sistema dallo stato iniziale a quello finale. È proprio questo il risultato essenziale degli esperimenti di Joule. Un altro risultato degli esperimenti di Joule è la determinazione del valore numerico dell'equivalente meccanico del calore.

La validità del postulato di base del primo principio della termodinamica è dimostrata non solo da esperimenti diretti del tipo di quelli di Joule. Il

postulato permette di ottenere numerose conseguenze e relazioni quantitative senza dover conoscere dettagliatamente il meccanismo dei fenomeni. Queste conseguenze e relazioni, confermate dai risultati degli esperimenti, costituiscono una prova incomparabilmente più precisa e sicura sulla validità del postulato stesso di quella fornita dagli esperimenti diretti.

4. Facciamo ancora un'osservazione che ci sarà utile nel paragrafo seguente. Quando il mescolatore ruota, l'acqua nel calorimetro di Joule a pareti adiabatiche *si riscalda sempre, ma non si raffredda mai.* Perciò mediante la rotazione del mescolatore è impossibile far ritornare adiabaticamente l'acqua dallo stato finale a quello iniziale. Per mezzo del secondo principio della termodinamica, mostreremo che, se l'acqua resta adiabaticamente isolata, nessun processo consente di ritornare allo stato iniziale. Se un sistema adiabaticamente isolato passa dallo stato 1 allo stato 2, il passaggio adiabatico inverso può risultare irrealizzabile. Dunque, non sempre è possibile far passare adiabaticamente un sistema da uno stato ad un altro scelto in modo arbitrario. Ma, quali che siano gli stati 1 e 2, l'esperienza mostra che *è sempre possibile* una delle due trasformazioni adiabatiche: o dallo stato 1 a quello 2, oppure la trasformazione inversa dallo stato 2 a quello 1 [1]. Ma per realizzare tali transizioni non sono sufficienti le sole trasformazioni quasi-statiche; a questo scopo si richiedono anche trasformazioni adiabatiche di non equilibrio. Consideriamo, ad esempio, due stati dell'acqua nel calorimetro di Joule: lo stato 1 a 20° C e lo stato 2 a 30° C. Dato che la pressione è mantenuta costante, lo stato dell'acqua è completamente fissato dal valore della temperatura. Non si può far passare adiabaticamente l'acqua dallo stato 2 più caldo allo stato 1 meno caldo. Ma la transizione adiabatica inversa dallo stato 1 a quello 2 è possibile ed è stata realizzata in pratica negli esperimenti di Joule.

§ 14. *Energia interna*

1. Il concetto di energia interna si applica solo a stati d'equilibrio dei sistemi termodinamici. Perciò, supporremo sempre che gli stati iniziale e finale siano d'equilibrio. Ma le trasformazioni che fanno passare il sistema da uno stato ad un altro e, di conseguenza anche gli stati intermedi, possono generalmente essere di non equilibrio.

Si dice energia interna U di un sistema una funzione di stato il cui incremento, in una qualsiasi trasformazione eseguita dal sistema in un involucro adiabatico, è uguale al lavoro fornito dalle forze esterne per farlo passare dallo stato iniziale a quello finale. La possibilità d'introdurre questa funzione di stato è fondata sul fatto che il lavoro fornito al sistema in un invo-

---

[1] Come vedremo meglio più avanti, il secondo principio della termodinamica introduce una nuova funzione di stato del sistema, detta *entropia*, per mezzo della quale si può formulare un criterio generale di realizzabilità della trasformazione considerata. Secondo questo criterio, in un sistema adiabaticamente isolato, sono possibili solo processi in cui l'entropia o cresce o resta invariata.

lucro adiabatico dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema, ma non dipende dal percorso seguito. Indichiamo lo stato iniziale con l'indice 1 e quello finale con l'indice 2. Dunque, se il sistema è contenuto in un involucro adiabatico, si ha

$$U_2 - U_1 = A_{12}^{\text{est}}, \tag{14.1}$$

dove U_1 e U_2 sono energie interne del sistema negli stati 1 e 2, ed A_{12}^{est} è il lavoro fornito al sistema dalle forze esterne nella transizione dallo stato 1 a quello 2, *qualunque sia il cammino*. S'intende che la parola « incremento » deve essere intesa in senso algebrico e non aritmetico. L'energia interna di un sistema può crescere o decrescere, ed il lavoro A_{12}^{est} può essere sia positivo che negativo.

Può succedere che il passaggio adiabatico di un sistema dallo stato 1 a quello 2 sia impossibile. Allora la definizione (14.1) è priva di senso. Ma in questi casi, come è stato sottolineato nel paragrafo precedente, è possibile una trasformazione adiabatica inversa dallo stato 2 a quello 1. È proprio questa la trasformazione che deve essere utilizzata per determinare la variazione d'energia interna; quindi al posto della formula (14.1) si deve scrivere

$$U_1 - U_2 = A_{21}^{\text{est}}. \tag{14.2}$$

Utilizzando la transizione adiabatica $1 \rightarrow 2$ o la transizione adiabatica inversa $2 \rightarrow 1$, è sempre possibile determinare la differenza di energia interna tra gli stati 1 e 2 qualsiasi.

2. Come ogni forma di energia, l'energia interna non è determinata in modo univoco, ma a meno di *una costante additiva* arbitraria. Il carattere non monodromo di questa grandezza non può riflettersi sul contenuto reale delle leggi fisiche. Quello che ci interessa non sono le energie, ma le loro *differenze* i cui valori non dipendono dalla scelta della costante. Uno degli stati, non importa quale, può essere scelto come riferimento (stato nullo) e si può convenire che l'energia interna del sistema in questo stato sia uguale a zero. Allora l'energia interna in qualsiasi altro stato sarà definita in modo assolutamente univoco. Quindi, si può formulare la seguente definizione di energia interna. *Si definisce energia interna di un sistema in uno stato qualsiasi (d'equilibrio) il lavoro che debbono eseguire le forze esterne per far passare il sistema, con qualsiasi processo adiabatico, dallo stato nullo a quello considerato*. Se la trasformazione adiabatica in questa direzione è impossibile, è necessario utilizzare la trasformazione inversa e sostituire la definizione precedente con quella seguente. *Si definisce energia interna di un sistema in uno stato qualsiasi (d'equilibrio) il lavoro, cambiato di segno, che debbono eseguire le forze esterne per far passare, in un modo adiabatico qualsiasi, il sistema dallo stato considerato a quello nullo.*

3. Se si sceglie come riferimento un altro stato, i valori dell'energia interna varieranno in tutti gli stati di una stessa costante. Infatti, supponiamo che O, O' e I siano tre stati arbitrari di un sistema termodinamico di cui O e O' siano considerati stati nulli. Le energie interne del sistema allo stato I rispetto agli stati nulli O e O' saranno rispettivamente U_1 e U_1'. Poiché è sempre possibile una transizione adiabatica da uno stato arbitrario ad

un altro, analizziamo quattro casi rappresentati in fig. 13. Le frecce indicano le direzioni delle transizioni adiabatiche. Nel caso *a*, per la determinazione dell'energia U_1', scegliamo la trasformazione adiabatica da O' a 1 at-

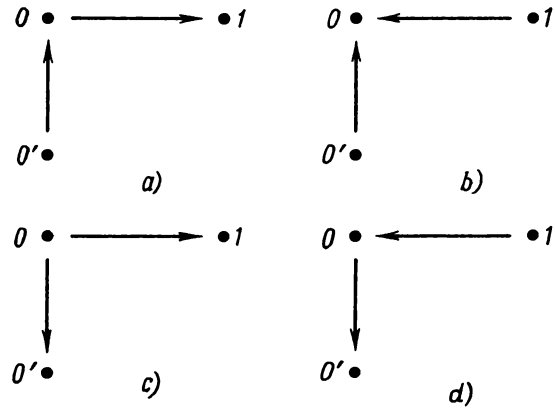

Fig. 13.

traverso lo stato intermedio O, cioè la $O'O1$. Per definizione di energia interna

$$U_1' = A_{O'O} + A_{O1},$$
$$U_1 = A_{O1},\ U_{OO'} = A_{O'O},$$

e perciò

$$U_1' - U_1 = U_{OO'}. \tag{14.3}$$

La stessa relazione vale per tutti gli altri casi. Infatti, nel caso *d* il ragionamento già menzionato, applicato alla trasformazione adiabatica inversa $1OO'$, dà lo stesso risultato. Nel caso *b* possono esistere due possibilità, a seconda quale delle due trasformazioni adiabatiche $O' \to 1$ o $1 \to O'$ è possibile. È sufficiente considerare una di queste alternative, ad esempio la

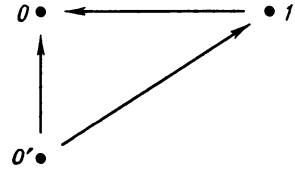

Fig. 14.

prima (fig. 14). Eseguendo una trasformazione adiabatica da O' a O attraverso lo stato intermedio 1, si può scrivere

$$U_{OO'} = A_{O'1} + A_{1O} = U_1' - U_1,$$

cioè abbiamo di nuovo la relazione (14.3). Essa mostra che la differenza $U_1' - U_1$ non dipende dalla scelta dello stato *1*, ma dipende solo dagli stati *O* ed *O'*. Con ciò la nostra affermazione è dimostrata. Il caso *c* è del tutto analogo a quello *b*.

4. Per i processi quasi-statici $A^{est} = -A$. In questo caso al posto della (14.1) si può scrivere

$$U_1 - U_2 = A, \tag{14.4}$$

cioè il lavoro fornito dal sistema nelle trasformazioni adiabatiche è eseguito a spese dell'energia interna.

5. Rileviamo una difficoltà interna del metodo usato per introdurre il concetto di energia interna. A temperature molto elevate tutte le sostanze passano allo stato di gas completamente o parzialmente ionizzato detto pslama. Non esistono materiali con i quali sia possibile fabbricare un involucro adiabatico capace di isolare la sostanza in questo stato [1].

Dunque, l'isolamento adiabatico di un sistema non è sempre realizzabile, neanche approssimativamente. In queste condizioni il concetto di involucro adiabatico diventa un'astrazione priva di contenuto reale. Contemporaneamente perde significato anche la definizione di energia interna, in quanto fondata sul concetto di involucro adiabatico. Esiste un'unica via per superare questa difficoltà: usare le idee della teoria cinetico-molecolare. In questo caso l'energia interna di un corpo è definita come somma dell'energia cinetica dei moti interni delle particelle costituenti il corpo (molecole, atomi, elettroni ecc.) e dell'energia potenziale dei campi di forza, i quali assicurano l'interazione tra queste particelle. Tuttavia se le temperature non sono molto elevate, la definizione di energia interna, fondata sulla nozione di involucro adiabatico è perfettamente utilizzabile e corrisponde meglio allo spirito della termodinamica assiomatica.

6. È da sottolineare che, parlando dell'energia interna, non si deve tener conto dei moti macroscopici del sistema e dell'effetto che esercitano su di esso i campi di forza esterni. L'energia interna dipende solo dai parametri che caratterizzano lo stato interno del corpo, ma non può dipendere esplicitamente dal suo moto macroscopico e dalle forze esterne agenti sul corpo. Il concetto di energia interna, a rigore, si applica solo a quei corpi che sono allo stato d'equilibrio termodinamico. Questo concetto può essere esteso agli stati di non equilibrio solo se il sistema considerato può essere suddiviso in parti macroscopiche sufficientemente piccole, ognuna delle quali nell'istante considerato è praticamente in uno stato d'equilibrio. In questo sistema le varie parti in cui è stato suddiviso possono muoversi a velocità differenti, essere soggette a pressioni differenti ed avere temperature differenti. In questi casi l'energia totale del sistema è composta: 1) dall'energia cinetica del moto delle sue parti macroscopiche, 2) dall'energia potenziale del sistema nel campo di forze esterne e 3) dall'energia interna.

---

[1] Il plasma può essere confinato solo con l'aiuto di campi di forza. Nelle stelle il plasma è trattenuto dal campo gravitazionale. Sulla Terra il problema del vonginamento è sorto in relazione ai tentativi di realizzare una reazione di fusione termonucleare controllata. Si cerca di contenere il plasma con l'aiuto di campi magnetici intensi che agiscono sulle particelle cariche del plasma. Ma questo metodo non permette di ottenere un'isolamento adiabatico completo perché il plasma riscaldato fino a temperature molto elevate, perde principalmente l'energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Oltre a ciò, i campi di forza che trattengono il plasma, influiscono sul suo stato e, di conseguenza, modificano le sue riserve d'energia.

L'energia interna è a sua volta composta dalla somma delle energie interne dei sottosistemi nei quali è stato idealmente suddiviso tutto il sistema e dall'energia d'interazione di questi sottosistemi. L'interazione tra i sottosistemi è prodotta dalle *forze molecolari* il cui effetto arriva a distanze dell'ordine di 10^{-8}-10^{-7} cm. Di conseguenza, l'energia d'interazione mutua tra i sottosistemi macroscopici è proporzionale all'area delle superfici di separazione. Perciò quest'energia si dice *energia superficiale*. Nella maggior parte dei casi l'energia superficiale è trascurabile, perché coinvolge solo le molecole di un sottile strato limite il cui volume è molto piccolo in confronto con il volume dei sottosistemi stessi. In quest'approssimazione l'energia interna possiede la proprietà di *additività*, cioè l'energia interna del sistema è uguale alla somma delle energie interne dei sottosistemi di cui esso è composto. Ma non sempre è possibile trascurare l'energia superficiale, per esempio, nei fenomeni dovuti alla *tensione superficiale*, perché essi stessi sono prodotti dall'esistenza dell'energia superficiale.

Se l'involucro adiabatico che contiene il sistema è rigido, il lavoro svolto dal sistema è nullo per qualunque trasformazione. Se non ci sono campi di forza esterni, il sistema si comporta come se fosse isolato (chiuso), e la sua energia interna resta costante in qualsiasi trasformazione.

7. La stessa definizione termodinamica di energia interna suggerisce un metodo per la sua misura. A questo scopo il corpo deve essere adiabaticamente isolato e si misura il lavoro fornito ad esso, eseguito da forze esterne, quando il corpo passa lungo un qualsiasi cammino dallo stato nullo a quello considerato o viceversa. Con questo metodo si può trovare l'energia interna del corpo in funzione dei parametri macroscopici che caratterizzano il suo stato.

Di conseguenza, il corpo sarà « energeticamente graduato », cioè ad ogni suo stato è possibile far corrispondere un valore ben determinato dell'energia interna. Tale corpo può essere utilizzato come calorimetro per la misura dell'energia interna di altri corpi. In sostanza ogni calorimetro è un corpo contenuto in un involucro adiabatico rigido e graduato rispetto all'energia interna. Questo corpo è detto *corpo calorimetrico*. Nello stesso involucro possono essere messi altri corpi la cui energia interna deve essere misurata. Una determinata massa d'acqua o di altro liquido può essere usata come corpo calorimetrico. L'energia interna di un liquido dipende praticamente solo dalla temperatura, perché la pressione è di solito mantenuta costante o varia molto poco. Le piccole variazioni di pressione, data la scarsa compressibilità dei liquidi, in pratica non influiscono sulla sua energia interna. Quindi la misura dell'energia interna di un corpo nel calorimetro si riduce ad una più comoda misura della sua temperatura. Se la temperatura di un corpo messo nel calorimetro differisce da quella del calorimetro, incomincia un processo di livellamento delle temperature. Le energie interne del corpo e del calorimetro cominciano a variare finché nel sistema non si stabilirà una temperatura uniforme. L'energia interna persa dal corpo, sarà uguale all'energia interna ricevuta dal calorimetro, poiché il corpo ed il calorimetro formano un sistema chiuso, la cui energia non può varia-

re. Dunque, conoscendo la variazione di energia interna del calorimetro, possiamo determinare la variazione dell'energia interna del corpo. Da questo punto di vista, le classiche esperienze di Joule per la determinazione dell'equivalente meccanico del calore si devono considerare come una graduazione del calorimetro ad acqua in unità meccaniche d'energia.

§ 15. *Quantità di calore. Formulazione matematica del primo principio della termodinamica*

1. Se un sistema è racchiuso in un involucro adiabatico, l'unico modo per variare la sua energia interna è di fornirgli un lavoro macroscopico, e questo si può ottenere facendo variare i parametri esterni. Se invece il sistema non è isolato, la variazione di energia interna si può ottenere anche in altri modi. Ad esempio, ponendo in contatto un corpo caldo ed uno freddo, l'energia interna passa dal primo al secondo, senza eseguire lavoro macroscopico.

Il processo di scambio di energia interna tra corpi in contatto, senza che vi sia produzione di lavoro macroscopico, è detto scambio di calore. L'energia trasmessa ad un corpo dall'ambiente circostante per scambio di calore è detta quantità di calore o semplicemente calore ricevuto dal corpo.

La variazione d'energia interna di un corpo per scambio di calore è dovuta anch'essa ad un lavoro di certe forze esterne. Ma questo non è un lavoro macroscopico legato alla variazione di parametri macroscopici esterni. Esso è *un lavoro microscopico*, somma di lavori forniti dalle forze molecolari con cui molecole e atomi dell'ambiente agiscono sulle molecole e sugli atomi del corpo. Ad esempio, se un corpo è avvolto da un gas caldo, la trasmissione d'energia dal gas al corpo avviene mediante gli urti delle molecole del gas con quelle del corpo.

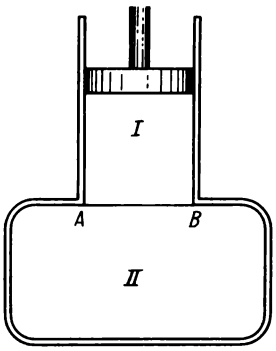

Fig. 15.

2. Formuliamo matematicamente il primo principio della termodinamica, tenendo conto degli scambi di calore. Supponiamo che un sistema termodinamico *I* che ci interessa (fig. 15) si trovi in contatto termico con un sistema *II*. Tutto il sistema *I* + *II* è contenuto in un involucro adiabatico, in

cui la frontiera AB tra i sistemi è diatermica. In queste condizioni il sistema $I + II$ non può scambiare calore con l'esterno ma questo può avvenire tra i sistemi I e II. Supponiamo inoltre che l'involucro in cui è contenuto il sistema II sia rigido; di conseguenza il sistema II non può produrre nessun lavoro, mentre il sistema I può fornire lavoro all'ambiente circostante. Nella figura schematica 15 il sistema I è rappresentato come un cilindro munito di pistone mobile atermico. Le pareti del cilindro sono adiabatiche mentre il fondo AB è trasparente al calore. Le pareti adiabatiche sono rappresentate nella figura con linee doppie, e la parete diatermica AB con una linea semplice.

Supponiamo che il sistema $I + II$ sia passato dallo stato arbitrario 1 a quello 2, e di conseguenza abbia fornito un lavoro A_{12}. Questo lavoro è stato prodotto solo dal sistema I. Poiché il sistema composto $I + II$ è adiabaticamente isolato, si ha

$$A_{12} = (U_1 + U_1') - (U_2 + U_2'),$$

dove U è l'energia interna del sistema I, ed U' quella del sistema II. Poiché ci interessa il comportamento del sistema I, scriviamo questa relazione come segue:

$$A_{12} = U_1 - U_2 + (U_1' - U_2').$$

Per definizione, la diminuzione di energia interna del sistema II è uguale alla quantità di calore ricevuto dal sistema I nel processo considerato. Indichiamo questa quantità con Q. Allora per definizione si ha

$$Q = U_1' - U_2' = -\Delta U', \tag{15.1}$$

e la relazione precedente assume la forma:

$$Q = U_2 - U_1 + A_{12}. \tag{15.2}$$

Quest'equazione dà la formulazione matematica del primo principio della termodinamica. Questo principio afferma che *il calore Q ricevuto da un sistema è utilizzato per aumentare la sua energia interna di $\Delta U = U_2 - U_1$ e per produrre lavoro esterno.*

3. Per comprendere meglio il concetto di quantità di calore è utile la seguente osservazione. Dalla definizione *la quantità Q non è misurata dalla variazione del sistema I, ma da quella del sistema II, con il quale il primo sistema scambia di calore.* Se così non fosse, la relazione (15.2) non sarebbe una legge fisica, ma una semplice definizione della quantità di calore Q. Ma se si determina la quantità Q misurando la variazione d'energia interna del sistema II, la relazione (15.2) diventa un'asserzione fisica suscettibile di essere verificata sperimentalmente. Infatti, le tre grandezze: $U_2 - U_1$, A_{12} e Q che figurano nella (15.2) possono essere misurate indipendentemente, e perciò si può verificare se esse soddisfano la relazione (15.2) o no. Storicamente la nozione di calore come grandezza quantitativa è sorta dalle misure calorimetriche. In queste misure si valutava la quantità di calore trasmesso ad un corpo misurando la variazione di temperatura del calorimetro con il

quale il corpo scambia calore. Tutto ciò corrisponde alla definizione della quantità Q data dalla relazione (15.1), in cui il sistema *II* funge da calorimetro.

4. La relazione (15.2) è valida in generale, per qualsiasi variazione di stato del sistema *I*. Ma la relazione (15.1) deve essere generalizzata. Supponiamo, ad esempio, che il sistema composto *I* + *II* sia contenuto in un involucro adiabatico, ma l'involucro in cui è contenuto il sistema *II* non sia rigido. In queste condizioni il sistema *II* può fornire lavoro. Se A_{tot} è il lavoro totale eseguito dal sistema composto *I* + *II*, si ha

$$A_{tot} = U_1 - U_2 + (U_1' - U_2').$$

Il lavoro totale si compone del lavoro A_{12} del sistema *I* e del lavoro A_{12}' del sistema *II*: $A_{tot} = A_{12} + A_{12}'$. Perciò la relazione precedente si può ancora scrivere nella forma (15.2), purchè la quantità di calore Q sia data dalla seguente espressione:

$$Q = U_1' - U_2' - A_{12}' \,. \tag{15.3}$$

5. Per una trasformazione infinitesima o per una trasformazione quasistatica elementare l'equazione (15.2) assume la forma

$$\delta Q = dU + \delta A \tag{15.4}$$

o

$$\delta Q = dU + P\,dV. \tag{15.5}$$

Se il processo è ciclico, cioè se dopo una trasformazione il sistema è ritornato allo stato iniziale, allora $U_2 = U_1$, e quindi $Q = A$. In un processo ciclico tutto il calore ricevuto dal sistema è utilizzato per la produzione di lavoro esterno.

Se $U_1 = U_2$ e $Q = 0$, allora $A = 0$. *Ciò significa che è impossibile un processo il cui unico risultato sia la produzione di lavoro senza alcuna variazione nei parametri di altri corpi.* Un meccanismo capace di realizzare questo processo è detto *perpetuum mobile*. Dunque, il primo principio della termodinamica afferma l'impossibilità di realizzare un perpetuum mobile. I tentativi di costruire un tale processo, fatti nei secoli scorsi e che continuano anche oggi, finivano sempre con l'insuccesso. L'impossibilità di costruire un perpetuum mobile fu eretta a principio, equivalente al principio di conservazione dell'energia.

6. È chiaro che le unità di lavoro e di energia possono servire anche come unità di quantità di calore. Storicamente questo non avvenne e fino a quando non fu accettata la teoria cinetica del calore, queste grandezze furono misurate in unità di misura speciali. L'uso di unità uguali è conveniente non solo nella ricerca teorica, ma anche nell'attività pratica, perché in tutte le relazioni vengono eliminati quei fattori numerici che sono coefficienti di conversione delle unità termiche in quelle meccaniche e viceversa. Nel sistema SI l'unità di quantità di calore è il *joule*, e nel sistema CGS è l'*erg*. Al tempo della teoria del flogisto è stata introdotta un'unità speciale, la *caloria*. *La caloria o gramm-caloria è la quantità di calore necessaria per*

elevare di 1° C *la temperatura di un grammo d'acqua pura.* Mille calorie costituiscono una *kilocaloria.* Per essere più precisi, si distingueva la caloria a 0°, la caloria a 15°, la caloria a 20° ed altre ancora. Ad esempio, la caloria a 20° era definita come la quantità di calore necessaria per elevare la temperatura di 1 g d'acqua pura da 19,5 a 20,5° C. Attualmente non vi è alcuna necessità di avere un'unità speciale per la quantità di calore, quindi la caloria non figura più nei sistemi SI e CGS; essa è *un'unità fuori sistema.* Ma, a causa dell'abitudine e del carattere concreto di quest'unità, si continua utilizzarla in certi casi particolari. Attualmente si utilizza la *kilocaloria internazionale* che, per definizione equivale a 4,1868 kilojoule. La millesima parte di questa quantità è la *caloria.* È utile osservare che la costante universale dei gas R espressa in calorie, è uguale a

$$R = 1{,}9858 \text{ cal/(K} \cdot \text{mole)} \approx 2 \text{ cal/(K} \cdot \text{mole)}.$$

§ 16. *In quali casi si può utilizzare la nozione di quantità di calore contenuta in un corpo*

1. *La quantità di calore ricevuta da un corpo non è una funzione di stato.* Ciò si vede direttamente dall'equazione (15.3). Infatti, la differenza $U_2 - U_1$ dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema, mentre il lavoro A_{12} dipende anche dal percorso tra uno stato e l'altro. Perciò, anche la quantità di calore $Q = U_2 - U_1 + A_{12}$ dipende dal cammino, cioè dal metodo con il quale il sistema ha raggiunto lo stato finale. Questo significa che la grandezza Q non è una funzione di stato del sistema. Il sistema può essere portato allo stato finale mediante un numero infinito di procedure. In ogni procedimento si fornisce al sistema la stessa energia interna, ma questa grandezza si suddivide in lavoro e calore in modo diverso per ciascun percorso. Dato uno stato del sistema, se non si conosce il cammino seguito per ottenerlo, è impossibile conoscere la quantità di calore immagazzinato dal sistema durante la trasformazione. In questo senso non si può parlare di quantità di calore, immagazzinata o contenuta nel corpo, ma si può sempre conoscere l'energia interna, perché essa non dipende dal metodo di transizione allo stato considerato. Ha senso parlare di quantità di calore fornito ad un corpo solo se *si indica il processo* mediante il quale il sistema è arrivato allo stato considerato.

La seguente analogia può chiarire il nocciolo della questione. Supponiamo che un lago sia alimentato dall'acqua piovana e da un fiume. Ha senso parlare della quantità d'acqua che il fiume versa nel lago in un giorno, ed anche della quantità d'acqua fornita a questo lago sotto forma di pioggia. Ma è privo di senso affermare che nel lago, indipendentemente dai processi di riempimento, sono contenuti tanti metri cubi d'acqua di fiume e tanti metri cubi d'acqua piovana. Il lago contiene solo acqua che vi si accumula in modi diversi. Analogamente, non ha senso, parlando di energia interna contenuta in un corpo, dire che essa è costituita di tante unità di lavoro e di tante unità di calore. Indipendentemente dai processi mediante i quali il corpo ha ricevuto l'energia interna, la sua suddivisione in lavoro e calore è assolutamente priva di senso.

2. È molto diffuso il termine « energia termica ». In nessun caso si deve interpretare questo termine come quantità di calore accumulato da un corpo per mezzo di uno scambio di calore: lo si deve invece intendere come energia interna di un corpo, e perciò il termine « energia termica » è superfluo. Ma se viene definito correttamente, esso può anche essere utilizzato per evidenziare la derivazione della nozione rigorosamente scientifica di energia interna dalle sensazioni soggettive di caldo e freddo. Inoltre, il termine « energia termica » sottolinea in modo perfetto che si tratta di un'energia legata al moto disordinato degli atomi e delle molecole. Un corpo avente una riserva di energia termica (interna) è detto in termodinamica *sorgente di calore.*

Si dice anche che una sorgente di calore è un *serbatoio di calore.* Anche in questo caso il termine « calore » deve essere inteso come energia interna e non quantità di calore accumulato dal corpo per scambio di calore. Tutte queste ambiguità di terminologia, come pure lo stesso termine « quantità di calore », sono una eredità della teoria del flogisto. Quest'ultima considerava il calore come un fluido ipotetico imponderabile contenuto in tutti i corpi, che non può essere né creato né distrutto. Si sosteneva la validità di una legge di conservazione del flogisto, analoga alla legge di conservazione della materia. Da questo punto di vista era naturale parlare di una riserva di flogisto o di calore in un corpo, indipendentemente dal metodo con il quale il corpo è stato portato allo stato considerato. Queste concezioni, che attualmente non presentano alcun interesse, resistettero abbastanza a lungo. La causa di ciò sta nel fatto che esse erano confermate da misure calorimetriche e da alcuni fenomeni naturali. Ancora oggi, in calorimetria, spesso ci si esprime come se fosse valida una legge di conservazione della « quantità di calore ». Così si fa, ad esempio, nel calcolo della temperatura di una miscela di due liquidi o della capacità termica dei corpi. Lo stesso avviene anche nella teoria matematica della conduzione termica, i cui fondamenti sono stati stabiliti dal matematico francese Fourier (1768-1830) all'inizio del XIX° secolo e la sua opera conserva ancor oggi un'importanza fondamentale. La teoria matematica della conduzione termica (nei corpi solidi e liquidi) parte dall'idea che, in qualsiasi trasformazione il calore non può essere né creato né distrutto, ma può solo spostarsi da una zona di spazio ad un'altra. Tale concezione contraddice certamente la teoria meccanica del calore, ma, in determinate condizioni, i fenomeni si svolgono come se questa concezione fosse corretta. È storicamente interessante precisare queste condizioni, ma ciò è importante anche per una migliore comprensione delle questioni studiate.

3. La nozione di quantità di calore come grandezza ben definita che si conserva nasce da esperimenti in cui venivano imposte limitazioni alle trasformazioni del sistema. Supponiamo ad esempio, che un sistema sia contenuto in un involucro adiabatico. Sezioniamolo mentalmente in due sottosistemi B e C in contatto reciproco lungo una certa superficie. Ognuno di questi sottosistemi non è più isolato adiabaticamente. Se la trasformazione

che si svolge nell'involucro è quasi-statica, applicando il primo principio della termodinamica ai due sistemi, si può scrivere

$$Q^B = U_2^B - U_1^B + A^B,$$
$$Q^C = U_2^C - U_1^C + A^C,$$

dove Q^B e Q^C sono i calori ricevuti e A^B e A^C i lavori prodotti dai sottosistemi B e C. Supponendo che l'energia interna dell'intero sistema sia uguale alla somma delle energie interne dei sottosistemi, $U = U^B + U^C$, e addizionando le uguaglianze precedenti, si ottiene

$$Q^B + Q^C = (U_2 - U_1) + (A^B + A^C).$$

Il lavoro A^B fornito dal sottosistema B è composto di due parti: lavoro fornito a corpi esterni e lavoro fornito al sottosistema C. Un'affermazione analoga è valida anche per il sottosistema C. Poiché azione e reazione sono uguali, il lavoro che B ha fornito a C è uguale ed opposto a quello fornito da C a B. Perciò sommando $A^B + A^C$ questi lavori si elidono e si ottiene $A^B + A^C = A$, dove A è il lavoro che l'intero sistema fornisce ai corpi esterni. Dunque, si ha

$$Q^B + Q^C = U_2 - U_1 + A.$$

Ma per un sistema adiabaticamente isolato si ha $U_1 - U_2 = A$, e quindi

$$Q^B + Q^C = 0.$$

La quantità di calore ricevuta dal sottosistema B è uguale ed opposta alla quantità di calore ricevuta dal sottosistema C. Ciò vuol dire che i processi, in un sistema adiabaticamente isolato si svolgono come se fosse verificata la « legge di conservazione della quantità di calore ».

Il risultato ottenuto può essere facilmente esteso ad un caso più generale. Supponiamo che un sistema termodinamico contenuto in un involucro adiabatico sia composto di n sottosistemi che non si mescolano, non reagiscono chimicamente tra loro ed hanno temperature differenti. Tra tutti i sottosistemi può aver luogo soltanto uno scambio di calore. Se Q_i è il calore ricevuto dall'i-esimo sottosistema si ha

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i = 0.$$

4. Consideriamo ora le trasformazioni che avvengono quando volume o pressione sono costanti. Proprio queste trasformazioni hanno portato a formulare la « legge di conservazione della quantità di calore », perché tutti gli esperimenti calorimetrici venivano effettuati o a volume o a pressione costante, come quelli sulla conduzione termica. Se il volume è costante il lavoro A_{12} è nullo, e la formula (15.2) diventa

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (V = \text{cost}). \tag{16.1}$$

Invece, se è costante la pressione, si ha $A_{12} = P(V_2 - V_1) = \Delta(PV)$, da cui

$$Q = \Delta U + \Delta(PV).$$

Introduciamo una nuova grandezza

$$I = U + PV. \tag{16.2}$$

Essa è, evidentemente, una funzione di stato poiché le grandezze U, P, V sono funzioni di stato. Allora si può scrivere

$$Q = I_2 - I_1 = \Delta I \quad (P = \text{cost}). \tag{16.3}$$

La funzione I gioca, in termodinamica, un ruolo importante. Essa è detta *entalpia*; a volte è anche detta *contenuto di calore*, ma quest'ultimo termine può generare equivoci, quindi non lo useremo. *L'entalpia può essere definita come la funzione di stato il cui incremento in una trasformazione isobara rappresenta il calore ricevuto dal sistema.*

Dunque, se il volume di un sistema resta costante, il calore Q è uguale all'incremento di energia interna del sistema; se invece è costante la pressione, il calore Q corrisponde all'incremento di entalpia del sistema. In entrambi i casi la grandezza Q non dipende dal cammino ma solo dagli stati iniziale e finale del sistema. Perciò, basandosi su esperimenti a volume o a pressione costanti veniva fatta l'ipotesi di una grandezza Q, contenuta in un corpo, come indipendente dal percorso fatto per passare dallo stato nullo a quello considerato. La grandezza Q ha significato diverso a seconda di quale parametro resta costante: il volume o la pressione. Nel primo caso Q rappresenta l'energia interna, e nel secondo l'entalpia. Ma nei primi esperimenti questa differenza sfuggiva agli osservatori, perché gli esperimenti erano stati effettuati con corpi solidi e liquidi; in questi casi la differenza è trascurabile a causa della piccolezza dei coefficienti di dilatazione termica dei corpi usati. In entrambi i casi si verifica la conservazione della grandezza Q, ma questo ci conduce alla legge di conservazione dell'energia.

5. Dato che calore e lavoro non sono funzioni di stato, indichiamo con δQ e δA le quantità infinitesime per distinguerle dalle notazioni dQ e dA. Con ciò vogliamo sottolineare che le quantità δQ e δA non sono differenziali esatti, e quindi non sempre possono essere rappresentate come incrementi infinitesimi d'una funzione di stato. Questo è possibile solo in casi particolari, ad esempio, per δQ nel caso di trasformazioni a volume o a pressione costanti. Le quantità δQ e δA sono quantità infinitesime, e non incrementi di funzioni determinate. Al contrario, le variazioni infinitesime di energia interna, di entalpia, di pressione, di volume, di temperatura ecc., saranno indicate con i simboli dU, dI, dP, dV, dT, . . . proprio per indicare che tali quantità sono *differenziali esatti*, cioè sono incrementi infinitesimi delle funzioni di stato U, I, P, V, T, . . . Se dimenticassimo che le quantità del tipo δQ e δA non sono incrementi di funzioni di stato e le trattassimo come differenziali esatti, potremmo commettere errori grossolani. Un esempio di questo genere sarà riportato nel § 47.

§ 17. *La legge di Hess*

1. Applichiamo le equazioni (16.1) e (16.3) a delle reazioni chimiche. In termochimica si dice *calore di reazione la quantità di calore che si libera in una reazione.* L'effetto termico della reazione si dice anche *calore di formazione*, se si ottiene un composto chimico definito. La reazione è detta *esotermica* se è accompagnata da una liberazione di calore, *endotermica* se si svolge con assorbimento di calore. Nel primo caso il calore di reazione è considerato positivo, nel secondo negativo. Se W è il calore di reazione, si può scrivere $W = -Q$. Se la reazione procede a volume costante, allora in base all'equazione (16.1) si ha

$$W_V = U_1 - U_2 = -\Delta U. \tag{17.1}$$

L'indice V indica che durante la reazione il volume del sistema è costante. Analogamente, a pressione costante, dall'equazione (16.3) si ottiene

$$W_P = I_1 - I_2 = -\Delta I. \tag{17.2}$$

Dalle equazioni (17.1) e (17.2) segue direttamente che *il calore di reazione dipende solo dalla natura e dallo stato fisico delle sostanze di partenza e dei prodotti finali, e non dipende dalle fasi intermedie di reazione.* Questa proposizione è stata empiricamente stabilita nel 1840 dal chimico russo G.I. Hess (1802-1850) ancora prima della scoperta del primo principio della termodinamica, del quale è una conseguenza diretta. Questa proposizione si chiama *legge* o *regola di Hess.* È chiaro che la legge di Hess si applica a reazioni che si svolgono a pressione o a volume costanti.

2. Se le sostanze iniziali ed i prodotti di reazione sono tutti corpi solidi o liquidi, le grandezze W_V e W_P non differiscono praticamente tra loro. Ciò è dovuto al fatto che il volume del sistema resta praticamente invariato, e perciò il lavoro prodotto dal sistema contro la pressione esterna è trascurabile. Non è così nei casi in cui tra le sostanze iniziali o i prodotti finali della reazione si trovano sostanze gassose. Allora il lavoro del sistema contro le forze esterne è confrontabile con la variazione d'energia interna durante la reazione, ed i calori di reazione W_V e W_P diventano sostanzialmente differenti. In questi casi il calore di reazione di solito viene misurato a pressione costante: a temperatura assegnata il calore di reazione W_P dipende molto poco dalla pressione esterna, e nel caso dei gas perfetti non ne dipende affatto. Se il calore di reazione è determinato a 25° C e 760 mm Hg, viene indicato come calore di reazione *standard.* Il valore del calore di reazione è indicato al secondo membro nell'equazione di reazione. Ad esempio, l'equazione

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = (H_2O)_l + 287 \text{ kJ}$$

significa che nella combustione di una mole d'idrogeno gassoso (a 25° C e 760 mm Hg) con formazione d'una mole d'acqua liquida si liberano 287 kJ

di calore. I simboli chimici H_2, O_2, H_2O in equazioni di questo tipo indicano non solo la composizione chimica e le quantità delle corrispondenti sostanze, ma anche i valori delle loro entalpie (o le energie interne se la reazione procede a volume costante). L'equazione precedente significa, ad esempio, che la somma dell'entalpia dell'idrogeno e dell'ossigeno gassosi è di 287 kJ più grande dell'entalpia dell'acqua liquida formatasi. Per precisare lo stato di aggregazione si è soliti mettere il simbolo chimico di un solido tra parentesi quadre, di un liquido in quelle tonde, e di un gas tra parentesi graffe. Ad esempio, $[H_2O]$, (H_2O) e $\{H_2O\}$ rappresentano rispettivamente le entalpie di una mole di ghiaccio, di una mole d'acqua liquida e di una mole di vapore acqueo. Con queste notazioni l'equazione precedente si scrive come segue:

$$\{H_2\} + \frac{1}{2}\{O_2\} = (H_2O) + 287 \text{ kJ}.$$

3. Le equazioni di questo tipo possono essere trattate come quelle algebriche ordinarie, e questo facilita molto i calcoli termochimici. Tenendo conto della legge di Hess esse permettono, ad esempio, di calcolare i calori di quelle reazioni che sono difficilmente realizzabili o assolutamente irrealizzabili. Così, il calore di formazione dell'ossido di carbonio gassoso per reazione tra carbonio solido e ossigeno non può essere direttamente misurato perché il carbonio non brucia mai formando solo ossido di carbonio, ma produce sempre una certa quantità di biossido di carbonio. Per determinare il calore di formazione dell'ossido si misura, in primo luogo, il calore di combustione completa del carbonio solido, ottenendo

$$[C] + \{O_2\} = \{CO_2\} + 394 \text{ kJ}.$$

In secondo luogo, viene misurato il calore di combustione dell'ossido di carbonio con formazione di biossido di carbonio:

$$\{CO\} + \frac{1}{2}\{O_2\} = \{CO_2\} + 283 \text{ kJ}.$$

Sottraendo la prima equazione dalla seconda, troviamo il calore di formazione dell'ossido di carbonio

$$[C] + \frac{1}{2}\{O_2\} = \{CO\} + 111 \text{ kJ}.$$

§ 18. *Capacità termica*

1. Si dice *capacità termica di un corpo C il rapporto tra una quantità infinitesima di calore δQ ricevuta dal corpo, ed il corrispondente incremento dT della sua temperatura*

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \tag{18.1}$$

Se questo rapporto è riferito all'unità di massa la capacità termica è detta *calore specifico*: indicheremo questa quantità con c minuscola. Spesso è più comodo utilizzare il *calore specifico molare,* cioè la capacità termica di una mole di sostanza. Questa quantità sarà indicata con C maiuscola.

L'incremento di temperatura dT non definisce ancora in modo completo lo stato, infinitamente vicino a quello iniziale, al quale passa il sistema. Consideriamo, ad esempio, un corpo fisicamente omogeneo il cui stato sia completamente definito da due parametri, la temperatura ed il volume. Supponiamo che lo stato iniziale sia rappresentato dal punto $M(V, T)$ (fig. 16). Tracciamo una retta RS parallela all'asse del volume e distante dT dal

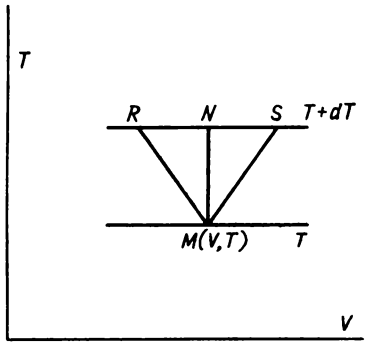

Fig. 16.

punto M. Tutti i punti di questa retta rappresentano stati aventi la stessa temperatura $T + dT$ ma volumi differenti. Il sistema dallo stato M può passare a differenti stati infinitamente vicini $R, N, S, \ldots$ che si trovano su questa retta. A tutte queste trasformazioni corrisponde uno stesso aumento di temperatura ma, in generale, differenti quantità di calore δQ. Saranno quindi differenti le capacità termiche del sistema per queste trasformazioni. Pertanto la capacità termica non caratterizza lo stato del sistema, ma due stati infinitamente vicini, uno iniziale e l'altro finale. Invece di due stati infinitamente vicini si può assegnare uno di essi e la direzione di passaggio del sistema ad uno stato infinitamente vicino. Dunque, la capacità termica non è una funzione di stato, ma caratterizza *una trasformazione infinitesima* eseguita dal corpo.

2. Diamo a queste considerazioni una forma quantitativa. In base alle formule (18.1) e (15.5) si può scrivere

$$C = \frac{dU + P\,dV}{dT}.$$

Visto che

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

si ha

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\frac{dV}{dT}. \tag{18.2}$$

Il volume V dipende non solo dalla temperatura T, ma anche dalla pressione P, quindi al variare della pressione il rapporto $\frac{dV}{dT}$ può assumere qualsiasi valore. Per dare all'espressione (18.2) un significato univoco, è necessario fissare il valore di questo rapporto. In altre parole, è necessario indicare nel piano VT la direzione del cammino lungo il quale il sistema passa ad uno stato infinitamente vicino. Poiché questa direzione può essere qualsiasi, la capacità termica C, in generale, può assumere ogni valore compreso tra $-\infty$ e $+\infty$. In particolare, per una trasformazione isoterma $C = \pm\infty$ perché in questo caso $dT = 0$, $\delta Q \neq 0$. Per una trasformazione adiabatica $\delta Q = 0$, $C = 0$.

Un'importanza particolare hanno i calori specifici a volume ed a pressione costanti che sono indicate con i simboli C_V e C_P. Se il volume resta costante, $dV = 0$, e di conseguenza

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{18.3}$$

Se, invece, è costante la pressione, il rapporto $\frac{dV}{dT}$ diventa una derivata parziale $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. In questo caso la formula (18.2) dà

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{18.4}$$

La differenza $C_P - C_V$ dei calori specifici è allora

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{18.5}$$

Spesso si utilizza un'altra espressione per C_P. Se la trasformazione è eseguita a pressione costante, in base alla definizione di entalpia si ha $\delta Q = dI$. Pertanto si ha

$$C_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P. \tag{18.6}$$

3. Le formule (18.3) e (18.6) permettono di stabilire la dipendenza del calore di reazione dalla temperatura. A questo scopo differenziamo le equazioni (17.1) e (17.2) rispetto alla temperatura ed utilizziamo le formule (18.3) e (18.6). Otterremo così le seguenti relazioni:

$$\frac{dW_V}{dT} = (C_V)_1 - (C_V)_2, \tag{18.7}$$

$$\frac{dW_P}{dT} = (C_P)_1 - (C_P)_2, \tag{18.8}$$

dove C, con gli indici corrispondenti, indica i calori specifici di tutto il sistema prima e dopo la reazione.

§ 19. *Energia interna dei gas perfetti. Legge di Joule*

1. Per poter ottenere risultati concreti dalle relazioni termodinamiche generali stabilite nei paragrafi precedenti, è necessario, in primo luogo, conoscere l'equazione di stato

$$f(P, V, T) = 0. \tag{19.1}$$

In secondo luogo, è necessario conoscere come varia l'energia interna del corpo in funzione dei parametri che definiscono il suo stato, ad esempio,

$$U = U(V, T). \tag{19.2}$$

Una relazione del tipo (19.2) è detta *equazione di stato del calore* per distinguerla da quella del tipo (19.1) detta *equazione di stato termica.* Queste equazioni non possono essere stabilite teoricamente mediante i metodi della termodinamica formale, ma occorre utilizzare anche i dati sperimentali.

2. Applichiamo il primo principio della termodinamica ai gas perfetti. L'equazione di stato termica di questi gas è l'equazione di Clapeyron, che per una mole di gas diventa

$$PV = RT.$$

Per trovare l'equazione di stato del calore studiamo prima come l'energia interna U dipenda dal volume V del gas.

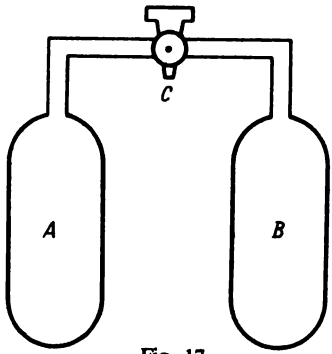

Fig. 17.

Il primo esperimento che permette di rispondere, in modo approssimato, a questa questione venne realizzato da Gay-Lussac; da notare che Gay-Lussac stesso non seppe trarne tutte le implicazioni. Due recipienti di rame A e B di ugual volume (fig. 17) sono collegati mediante un tubo, munito di

un rubinetto C. Il recipiente A nello stato iniziale è pieno d'aria, mentre nel recipiente B viene fatto il vuoto. Quando si apre il rubinetto C, l'aria del recipiente A espande fino a riempire tutto il recipiente B. Gay-Lussac osservava che la temperatura dell'aria nel recipiente A si abbassava ed aumentava in quello B. Tale variazione di temperatura è dovuta al fatto che l'aria contenuta in A, durante la dilatazione esegue un lavoro a spese della sua energia interna. Raggiunto l'equilibrio termico tra i recipienti A e B, in essi si stabilisce la stessa temperatura, uguale alla temperatura iniziale dell'aria. Quale conclusione si deve trarre dal risultato di questo esperimento? Tutta l'aria è racchiusa in un involucro rigido composto dai recipienti A e B e dal tubo di collegamento C. Quindi nessun lavoro esterno è stato eseguito; anche se l'ambiente esterno fornisce calore al sistema, questa quantità è estremamente piccola perché la durata dell'esperimento è molto breve. Pertanto l'energia interna dell'aria nel sistema non può variare. L'esperimento ha mostrato che la temperatura dell'aria non è cambiata, mentre il suo volume è raddoppiato. Da questo fatto risulta che a temperatura costante l'energia interna di un gas non dipende dal volume. In forma modificata l'esperimento è stato ripetuto da Joule. In uno dei recipienti è contenuta aria alla pressione di 22 atm, nell'altro recipiente è stato fatto il vuoto. Entrambi i recipienti vengono immersi nell'acqua di un calorimetro; l'acqua viene mescolata durante l'esperimento per mantenerne sempre la stessa temperatura in tutto il volume. Quando il rubinetto C viene aperto, l'aria espande da un recipiente all'altro, ma non si osserva nessuna variazione di temperatura costante.

3. Gli esperimenti di Gay-Lussac e Joule non possedevano una sensibilità sufficiente, soprattutto perché la capacità termica dell'aria è piccola in confronto a quella dei recipienti e dell'acqua del calorimetro. Di conseguenza, è difficile rivelarne le piccole variazioni di temperatura. Studi sperimentali decisivi sono stati eseguiti in comune da Joule e W. Thomson durante il decennio 1852-1862. Queste ricerche sperimentali hanno permesso di risolvere non solo il problema della dipendenza dell'energia interna di un gas dal suo volume, ma condussero anche alla scoperta di un importante fenomeno fisico, detto *effetto Joule-Thomson*.

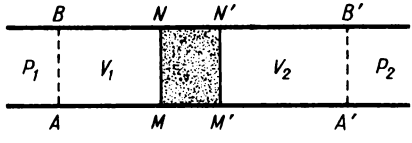

Fig. 18.

Negli esperimenti di Joule-Thomson veniva utilizzato un tubo cilindrico opportunamente termoisolato. A metà di questo tubo, tra due griglie metalliche MN e $M'N'$ (fig. 18), è inserito un tampone di ovatta o di cascami di seta. Il gas studiato, per azione di una differenza di pressioni, espande attraverso il tampone, il quale mantiene il flusso lento, calmo e privo di

moti turbolenti. Questo fatto permette di trascurare l'energia cinetica del gas, grandezza proporzionale al quadrato della velocità. In queste condizioni in ogni istante il gas da entrambi i lati del tampone si trovava negli stati d'equilibrio termodinamico. La presenza della protezione termica rende adiabatico il processo d'efflusso. Le pressioni del gas P_1 e P_2 dai lati opposti del tampone sono mantenute costanti. Il tampone ed il gas durante il processo scambiano calore tra loro, ma quando il processo diventa stazionario, lo scambio di calore cessa, sia lo stato fisico del tampone che la sua energia interna restano costanti. Durante l'efflusso stazionario del gas, da un lato del tampone si stabilisce una temperatura costante T_1 e dall'altro la temperatura costante T_2. Proprio queste temperature venivano misurate nell'esperimento. L'efflusso stazionario del gas attraverso il tampone è detto *trasformazione di Joule-Thomson*, mentre la seguente variazione di temperatura si chiama *effetto Joule-Thomson.*

4. Isoliamo mentalmente a sinistra del tampone un volume di gas V_1 che occupa lo spazio $ABNM$. Attraversato il tampone, la porzione di gas isolata occuperà uno spazio $M'N'B'A'$ di volume V_2. Applichiamo a questa quantità di gas il primo principio della termodinamica. Per far passare AB alla posizione MN, si deve fornire al gas un lavoro $P_1 \cdot S \cdot AM = P_1V_1$ (S è l'area della sezione retta del tubo). Il confine $M'N'$ passa invece alla posizione $A'B'$ ed il gas produce un lavoro esterno $P_2 \cdot S \cdot M'A' = P_2V_2$. Il lavoro totale prodotto dal gas è uguale ad $A = P_2V_2 - P_1V_1$. Il gas non riceve calore perché le pareti del tubo sono adiabatiche. Lo stato fisico e l'energia interna del tampone restano invariati. Pertanto, indicando l'energia interna della massa di gas con U, si può scrivere

$$U_2 - U_1 + A = 0$$

o

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2.$$

Dato che, per definizione di entalpia, $I = U + PV$, l'ultima uguaglianza dimostra che *nella trasformazione di Joule-Thomson l'entalpia I del gas non varia*:

$$I_1 = I_2. \tag{19.3}$$

5. Le conclusioni che si possono dedurre da questa relazione, il più importante risultato della teoria dell'effetto Joule-Thomson, sono basate sul secondo principio della termodinamica e saranno considerate nei §§ 46 e 104. Ora ci limitiamo a dare qualche risultato di minor portata. Utilizzando i risultati degli esperimenti di Joule-Thomson, troviamo la relazione tra l'energia interna di un gas perfetto ed il suo volume.

Nell'esperimento sono state misurate le temperature da entrambi i lati del tampone durante l'efflusso stazionario del gas. Joule e Thomson hanno costatato che la temperatura di tutti i gas studiati si abbassa un po', escluso l'idrogeno per il quale la temperatura leggermente aumenta. La differenza di temperatura $T_2 - T_1$ è tanto più piccola quanto meglio è verificata

l'equazione di Clapeyron $PV = RT$, cioè quanto più fedelmente il gas segue le leggi dei gas perfetti. Di qui si può concludere che per i gas perfetti $T_1 = T_2$. Poiché, secondo la legge di Boyle-Mariotte, $P_1V_1 = P_2V_2$, l'equazione (19.2) dà $U_1 = U_2$ ossia

$$U(T, V_1) = U(T, V_2). \tag{19.4}$$

Quindi, *l'energia interna di un gas perfetto a temperatura costante non dipende dal suo volume.* In altre parole, *per un gas perfetto l'energia interna U è funzione della sola temperatura.* Questo risultato sperimentale è detto *legge di Joule.* In seguito (si veda § 34) mostreremo che per mezzo del secondo principio della termodinamica la legge di Joule può essere dedotta teoricamente dall'equazione di Clapeyron. Ma la forma della funzione

$$U = U(T) \tag{19.5}$$

non può essere stabilita mediante i metodi della termodinamica formale. Questa funzione può essere espressa solo in funzione del calore specifico C_V di un gas perfetto. Infatti, per un corpo qualsiasi la quantità C_V è definita dall'espressione (18.3), ma poiché per un gas perfetto, U non dipende da V, si ha

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \tag{19.6}$$

Ne segue che *il calore specifico C_V di un gas perfetto non dipende dal volume, ma è solo funzione della temperatura.* Pertanto per un gas perfetto

$$U = \int C_V(T)dT. \tag{19.7}$$

L'esperienza mostra che in molti casi C_V resta quasi costante in larghi intervalli di temperatura. Questo avviene per idrogeno, argon, neon, azoto, ossigeno ecc., in un intervallo di temperatura compreso tra 100 K e 1000 K. Se la dipendenza tra C_V e la temperatura può essere completamente trascurata, allora al posto della (19.7) si può scrivere una formula più semplice

$$U = C_V T. \tag{19.8}$$

Come mostrano l'esperienza e la teoria cinetico-molecolare, per i gas monoatomici $C_V \approx 3$ cal/(K · mole), per quelli biatomici $C_V \approx$ ≈ 5 cal/(K · mole), e per i gas poliatomici $C_V \approx 6$ cal/(K · mole).

Problemi

1. Dimostrare, che l'entalpia di un gas perfetto non dipende dalla pressione ed è funzione solo della sua temperatura.

2. Se le sostanze reagenti ed i prodotti d'una reazione sono gas perfetti, il calore di reazione W_V non dipende dai volumi dei gas e W_P non dipende dalle loro pressioni prima e dopo la reazione. Dimostrare che entrambe queste grandezze dipendono solo dalle temperature dei gas prima e dopo la reazione.

3. Dimostrare che l'energia interna dell'aria di un locale non dipende dalla temperatura, se la pressione dell'aria esterna resta costante. Considerare l'aria un gas perfetto.

Suggerimento. Scrivere l'energia interna nella forma

$$U = C_V \frac{PV}{R}.$$

§ 20. *Equazione di Robert Mayer*

1. Applichiamo la formula (18.5) ad un gas perfetto. Secondo la legge di Joule $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ e dall'equazione di Clapeyron segue che $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R/P$. Pertanto la formula (18.5) diventa

$$C_P - C_V = R. \tag{20.1}$$

Questa importante relazione è detta *equazione di Robert Mayer.*

Ricaviamo con un diverso ragionamento l'equazione (20.1). Supponiamo che una mole di gas perfetto sia contenuta in un cilindro munito di pistone. Dopo aver fissato il pistone, eleviamo la temperatura del gas di dT. Poiché il volume del gas resta costante, la quantità di calore necessaria per questo riscaldamento è uguale a $\delta Q_V = C_V dT$. Tenendo conto che non si produce nessun lavoro, questo calore è uguale all'incremento di energia interna del gas

$$C_V dT = dU. \tag{20.2}$$

Realizziamo ora un altro esperimento utilizzando lo stesso gas. Scegliamo come stato iniziale (T, V) del gas lo stesso stato iniziale dell'esperimento precedente, ma il pistone in questo caso non sia fissato e possa liberamente spostarsi per azione di una pressione esterna costante P. Secondo la definizione di calore specifico C_P, per elevare la temperatura del gas di dT è necessario fornire una quantità di calore $\delta Q_P = C_P dT$. Il gas produrrà allora un lavoro $\delta A = PdV$. Dato che la pressione è costante, si può scrivere $\delta A = d(PV) = d(RT) = RdT$. Ma poiché l'energia interna dipende solo dalla temperatura, la sua variazione sarà uguale a quella dell'esperimento precedente. Dunque, nel secondo esperimento si ha

$$C_P dT = dU + R\,dT.$$

Sostituendo l'espressione (20.2) di dU ritroviamo la formula (20.1).

Questo secondo ragionamento dimostra in modo particolarmente chiaro che la differenza tra C_P e C_V, per un gas perfetto, è dovuta solo al lavoro che il gas produce nella dilatazione contro la pressione esterna costante. È importante sottolineare che la dimostrazione utilizza la legge di Joule dell'indipendenza dell'energia interna del gas perfetto dal volume che esso occupa.

2. Dopo aver misurato i calori specifici C_P e C_V del gas, è possibile calcolare l'*equivalente meccanico del calore*, utilizzando l'equazione di Ro-

bert Mayer (20.1). Misurando la quantità di calore in calorie, si può sperimentalmente determinare la differenza $C_P - C_V$ espressa in calorie mentre la costante R dei gas può essere misurata in unità meccaniche. Utilizzando la caloria a 20°, le misure portano al seguente risultato:

$$C_P - C_V = 1{,}986 \text{ cal/(K} \cdot \text{mole)},$$
$$R = 8{,}314 \cdot 10^7 \text{ erg/(K} \cdot \text{mole)}.$$

Uguagliando queste due quantità, otteniamo

$$1 \text{ cal} = 4{,}18 \cdot 10^7 \text{ erg} = 4{,}18 \text{ J}.$$

Proprio mediante questo metodo il medico tedesco Robert Mayer, uno dei fondatori della teoria meccanica del calore e del primo principio della termodinamica, ha calcolato nel 1842 l'equivalente meccanico del calore. Il valore dell'equivalente meccanico da lui calcolato era notevolmente minore di quello oggi accettato, a causa di valori inesatti dei calori specifici dell'aria C_P e C_V che aveva a disposizione. Un valore sufficientemente preciso dell'equivalente meccanico del calore è stato ottenuto negli esperimenti classici di Joule cominciati nel 1847. Questi esperimenti sono ben noti e non li descriveremo. Le misure ulteriori hanno apportato correzioni ai valori di C_P e C_V per vari gas. Per mezzo di questi valori è stato dimostrato che i metodi di Mayer, di Joule ed altri metodi diretti conducono allo stesso valore dell'equivalente meccanico del calore. Questo accordo sarebbe impossibile qualora l'energia di un gas perfetto, oltre che dalla sua temperatura, dipendesse anche dal volume. Perciò la concordanza menzionata costituisce una conferma sperimentale della legge di Joule, la quale afferma l'indipendenza dell'energia interna di un gas perfetto dal suo volume.

§ 21. *Trasformazione adiabatica. Equazione di Poisson*

1. *Le trasformazioni che avvengono senza scambio di calore con l'esterno sono dette adiabatiche.* Ricaviamo le relazioni tra i parametri che definiscono lo stato di un gas perfetto in una trasformazione adiabatica quasistatica. Ponendo nell'equazione (15.5) $\delta Q = 0$, $dU = C_V dT$, otteniamo

$$C_V dT + P\,dV = 0.$$

Dall'equazione di Clapeyron segue che

$$dT = \frac{d(PV)}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{C_P - C_V}.$$

Eliminando dT, otteniamo

$$C_P P\,dV + C_V V\,dP = 0.$$

Introduciamo la notazione

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \tag{21.1}$$

Allora si ha

$$\gamma P\, dV + V\, dP = 0. \tag{21.2}$$

Questa è l'equazione differenziale di una trasformazione adiabatica quasi-statica di un gas perfetto. I calori specifici C_P e C_V per i gas perfetti possono dipendere dalla temperatura, ma in molti casi esse restano praticamente costanti in una vasta gamma di temperature. In questo caso è costante anche il loro rapporto γ. Allora l'equazione (21.2) è facilmente integrabile e dà

$$PV^\gamma = \text{cost.} \tag{21.3}$$

Quest'equazione si chiama *equazione di Poisson* (1781-1840). Essa è l'equazione dell'*adiabatica* cioè di una curva che rappresenta graficamente una trasformazione adiabatica quasi-statica. La quantità γ si dice *costante adiabatica*. Dato che $PV = RT$, l'equazione dell'adiabatica può essere scritta anche nelle seguenti due forme

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost}, \tag{21.4}$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{cost.} \tag{21.5}$$

Essendo $\gamma > 1$, dalla (21.4) segue che nella compressione adiabatica il gas si riscalda e nella dilatazione adiabatica si raffredda. Questa è la proprietà sulla quale è basato il fenomeno dell'*acciarino pneumatico* (si veda § 13). Questo fenomeno è applicato nei motori Diesel dove l'accensione della miscela combustibile è realizzata mediante una compressione adiabatica. Il riscaldamento del gas nella compressione adiabatica è dovuto al fatto che durante la compressione viene fornito un lavoro che fa aumentare l'energia interna. E poiché l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura, questo aumento dell'energia interna si manifesta con un incremento di temperatura. Nello stesso modo si interpreta il raffreddamento del gas nella dilatazione adiabatica.

2. Le equazioni dell'adiabatica (21.3), (21.4), (21.5) sono applicabili solo a trasformazioni adiabatiche quasi-statiche. Queste equazioni non sono valide per trasformazioni adiabatiche che non siano quasi-statiche. Consideriamo, ad esempio, un cilindro a pareti adiabatiche diviso in due metà uguali da una parete adiabatica. Supponiamo che inizialmente il gas occupi una di queste metà. Se la parete di separazione viene improvvisamente rimossa, avrà luogo un processo adiabatico di dilatazione del gas nel vuoto. Questa non è una trasformazione quasi-statica. Nei primi istanti si ha uno stato di non equilibrio accompagnato da moti macroscopici dei gas turbolenti e complicati. Poi questi moti macroscopici si smorzano per attrito in-

terno, la loro energia cinetica si trasforma in energia interna e infine si stabilisce uno stato d'equilibrio in cui il gas occupa tutto il volume del cilindro, con densità e temperatura costanti. Durante il processo il gas non ha compiuto nessun lavoro, non ha ricevuto calore, perciò l'energia interna del gas non ha subito variazioni. Da ciò in base alla legge di Joule, si può concludere che nello stato finale la temperatura del gas sarà la stessa che all'inizio. Sarebbe sbagliato applicare agli stati iniziale e finale l'equazione dell'adiabatica, ad esempio la (21.4), perché arriveremmo alla conclusione sbagliata che nel processo adiabatico descritto il gas debba raffreddarsi.

È evidente che, se gli stati percorsi non sono troppo lontani da quelli di equilibrio, si può utilizzare l'equazione dell'adiabatica anche per processi non reversibili. Questo avviene, ad esempio, negli esperimenti di Clement-Desormes (si veda § 22) il cui scopo era la determinazione della costante adiabatica di gas γ, ed anche nel caso di onde sonore usuali che si propagano nei gas.

Problemi

1. Un processo che si svolge a calore specifico costante si dice *politropico*, e la curva che lo rappresenta è detta *curva politropica*. Trovare l'equazione della politropica per un gas perfetto se il suo calore molare è uguale a C.

Risposta. $TV^{n-1} = \text{cost}$ o $PV^n = \text{cost}$;

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}.$$

La costante n è detta *esponente della politropica*.

2. Trovare per quali valori dell'esponente della politropica un gas perfetto si riscalda per compressione e per quali si raffredda.

Risposta. Il gas si riscalda per $n > 1$ e si raffredda per $n < 1$.

3. Un gas perfetto si riscalda o si raffredda in una dilatazione a pressione costante?

4. Calcolare il lavoro fatto da una mole di gas perfetto in una trasformazione politropica se il volume del gas varia da V_1 a V_2.

Risposta.

$$A = \frac{P_1 V_1^n}{1-n}(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}) = \frac{P_2 V_2^n}{1-n}(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

5. Passando al limite per $n \to 1$ dedurre dalla formula precedente un'espressione per il lavoro fatto da un gas perfetto in una trasformazione isoterma.

6. Per un punto qualsiasi del diagramma PV (fig. 19) si faccia passare l'isoterma TT e l'adiabatica SS di un gas perfetto, il cui calore specifico C_V non dipenda dalla temperatura. Dimostrare che per una politropica, passante nello stesso punto e tutta compresa nella zona tratteggiata, corrisponde un calore specifico negativo mentre per una, passante fuori della zona tratteggiata, corrisponde un calore specifico positivo.

7. Un gas perfetto è contenuto in un involucro adiabatico elastico a pressione P_1 ed a temperatura T_1. Calcolare la temperatura del gas T_2 se la pressione esterna assume bruscamente il valore P_2. Confrontare la variazione di temperatura in questa trasformazione con quella che si avrebbe se la trasformazione adiabatica procedesse in modo quasi-statico.

Soluzione. Nel passaggio dallo stato iniziale (volume V_1, temperatura T_1) a quello finale (volume V_2, temperatura T_2) la pressione esterna fornisce al gas un lavoro $A_{est} = P_2(V_1 - V_2)$; questo lavoro determina un incremento dell'energia interna $U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$.

Utilizzando l'equazione di Clapeyron e la relazione di R. Mayer $C_P - C_V = R$, dopo alcune operazioni otteniamo

$$T_2 = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{P_2 - P_1}{P_1}\right)T_1.$$

Se il processo adiabatico è quasi-statico, l'equazione (21.5) ci darà

$$T_2^{\text{qu.st.}} = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Nel primo caso T_2 varia linearmente e nel secondo come una potenza di P_2, ma in un intorno infinitesimo del punto P_1 il tasso di variazione è lo stesso, cioè le variazioni sono ugualmente rapide in entrambi i casi.

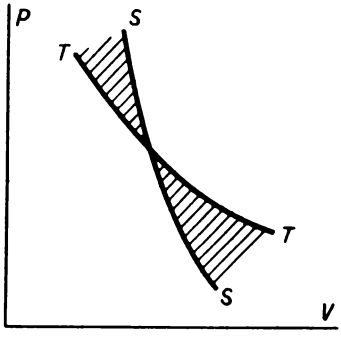

Fig. 19.

Dato che $0 < \frac{\gamma - 1}{\gamma} < 1$, ne segue che per $P_2 > P_1$ si ha $T_2^{\text{qu. st}} > T_2$ mentre per $P_2 < P_1$ avviene il contrario cioè $T_2^{\text{qu. st}} < T_2$.

Quindi per variazioni improvvise di pressione (trasformazioni irreversibili) si hanno incrementi o diminuzioni di temperatura sempre minori di quelli che si avrebbero nelle corrispondenti trasformazioni adiabatiche quasi-statiche.

8. In un lungo tubo cilindrico verticale chiuso all'estremità inferiore può spostarsi senza attrito un pistone la cui massa M è grande in confronto con la massa del gas contenuto all'interno del tubo. All'equilibrio la distanza tra il pistone e il fondo del tubo è uguale a l_0. Calcolare il periodo delle piccole oscillazioni che sorgono se si sposta il pistone dalla posizione d'equilibrio, supponendo che le oscillazioni siano isoterme ed il gas perfetto. L'area della sezione trasversale del tubo sia S, la pressione atmosferica normale P_0. Considerare il caso limite in cui $P_0 = 0$.

Risposta.

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{Ml_0}{Mg + P_0S}}.$$

Nel caso limite $P_0 = 0$, $T = 2\pi\sqrt{\frac{l_0}{g}}$, cioè il periodo delle oscillazioni coincide con il periodo di un pendolo semplice di lunghezza l_0.

9. Risolvere il problema precedente supponendo che le oscillazioni siano adiabatiche. Dire se la dipendenza della costante adiabatica del gas dalla temperatura influenza il risultato.

Risposta.

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{1}{\gamma}\frac{Ml_0}{Mg + P_0S}}.$$

La formula è valida anche nel caso in cui γ dipenda dalla temperatura, perché per stabilire questa formula è stata utilizzata l'equazione dell'adiabatica nella forma differenziale. Nel caso limite $P_0 = 0$,

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{1}{\gamma}\frac{l_0}{g}}.$$

§ 22. *Misura del rapporto C_P/C_V mediante il metodo di Clément-Desormes*

N. Clément (1779-1841) e Ch.B. Desormes (1777-1862) nel 1819 hanno proposto e realizzato il seguente metodo di misura del rapporto tra i calori specifici $\gamma = C_P/C_V$ per i gas. Un recipiente di vetro con una capacità di parecchi litri (fig. 20) è riempito di un gas fino a pressione atmosferica. Mediante una pompa si introduce nel recipiente una piccola quantità dello stesso gas e si chiude il rubinetto K_1. Dopo un certo tempo, quando la temperatura del gas contenuto nel recipiente si è uguagliata con la temperatura esterna, mediante un manometro ad acqua viene misurata la pressione del gas nel recipiente. Indichiamo questa pressione con P_1 e la temperatura del gas con T_1. Poi viene aperto il rubinetto K_2, una certa quantità di gas esce dal recipiente e la pressione P_0 si uguaglia con quella atmosferica. Il gas rimasto nel recipiente, si dilata adiabaticamente producendo un lavoro contro la pressione dell'aria circostante. In conseguenza di ciò la sua temperatura si abbassa fino a un certo valore T. Durante tutto questo procedimento di breve durata il rubinetto K_2 rimane aperto. Poi il rubinetto K_2 viene

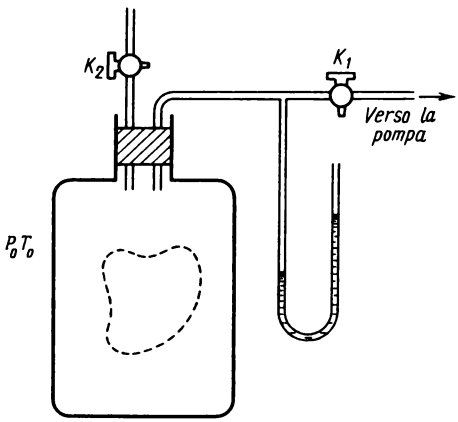

Fig. 20.

chiuso ed il gas viene lentamente riscaldato, fino a che la sua temperatura T non sarà uguale alla temperatura dell'aria circostante T_0. La pressione del gas in questo istante sia P_2. Avendo misurato P_1, P_2 e P_0 si può calcolare il rapporto fra i calori specifici $\gamma = C_P/C_V$.

A questo scopo isoliamo mentalmente all'interno del nostro recipiente un volume arbitrario di gas limitato da una superficie chiusa. Nella fig. 20 questa superficie è rappresentata dalla linea tratteggiata. Essa funge da involucro in cui è contenuta la parte di gas considerata. Durante le varie trasformazioni, il gas contenuto in questo involucro si dilaterà e si comprimerà eseguendo un lavoro contro la pressione del gas circostante, scambiando con esso calore. Dato che l'energia cinetica del moto macroscopico del gas è piccola, queste trasformazioni possono essere considerate come quasi-statiche. Negli istanti in cui si misura la pressione, i parametri caratterizzanti lo stato del gas all'interno dell'« involucro », hanno i seguenti valori:

$$1^\circ \text{ stato: } P_1\ T_0\ V_1$$
$$2^\circ \text{ stato: } P_0\ T\ \ V_2$$
$$3^\circ \text{ stato: } P_2\ T_0\ V_2.$$

Le differenze di pressione $P_1 - P_0$ e $P_2 - P_1$ sono molto piccole rispetto alla pressione atmosferica P_0, e perciò per semplificare i calcoli, queste differenze possono essere trattate come differenziali. Lo stesso si può fare per le corrispondenti variazioni di volume della parte di gas isolata. Il passaggio del gas dallo stato 1 a quello 2 si svolge in modo adiabatico, pertanto le variazioni di pressione e di volume sono legate dall'equazione dell'adiabatica (21.2). Ponendo in essa $dV = V_2 - V_1$, $dP = P_0 - P_1$, si può scrivere

$$\gamma P(V_2 - V_1) + V(P_0 - P_1) = 0.$$

Negli stati 1 e 3 le temperature del gas sono invece uguali e pertanto in questi stati il prodotto PV è lo stesso. Dunque, le corrispondenti variazioni di pressione e di volume sono legate dalla relazione $PdV + VdP = 0$ che possiamo scrivere nella forma

$$P(V_2 - V_1) + V(P_2 - P_1) = 0.$$

Da questa relazione e dalla precedente otteniamo

$$\gamma = \frac{P_1 - P_0}{P_1 - P_2}. \tag{22.1}$$

Questa formula è un rapporto tra differenze di pressione, perciò non importa in quale unità siano misurate. Il metodo più semplice consiste nel misurarle in millimetri d'acqua con l'aiuto di un manometro, come è illustrato nella fig. 20.

Problema

Supponendo che la costante adiabatica γ non dipenda dalla temperatura, generalizzare la formula (22.1) senza fare l'ipotesi che le differenze di pressione $P_1 - P_0$ e $P_1 - P_2$ siano piccole.

Risposta.

$$\gamma = \frac{\ln\frac{P_1}{P_0}}{\ln\frac{P_1}{P_2}}.$$

Per dedurre la formula (22.1) abbiamo utilizzato l'equazione dell'adiabatica nella forma differenziale (21.2), e perciò questa formula è valida se il rapporto γ è costante, sia che vari con la temperatura. Per questa ragione abbiamo preferito l'equazione dell'adiabatica nella forma differenziale e non abbiamo utilizzato la forma integrale (21.3) che implica γ = costante.

§ 23. *Velocità del suono nei gas*

1. In meccanica (si veda vol. I, § 85) abbiamo ottenuto per la velocità di propagazione del suono nei gas la seguente formula:

$$c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}, \tag{23.1}$$

dove ρ è la densità del gas. La pressione P dipende non solo da ρ, ma anche dalla temperatura T. Perciò è necessario precisare in quale senso si deve intendere la derivata $dP/d\rho$. Newton riteneva che la pressione sia legata alla densità mediante la legge di Boyle-Mariotte: P/ρ = cost. Ciò corrisponde all'ipotesi che le differenze di temperatura tra zone d'aria compresse e dilatate dell'onda sonora si uguaglino istantaneamente, e quindi la propagazione del suono sia un processo isotermo. Se questa ipotesi è valida, la derivata $dP/d\rho$ deve essere interpretata come la derivata parziale $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$. Allora la formula (23.1) diventa la *formula di Newton*:

$$c_N = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}, \tag{23.2}$$

dove μ è il peso molecolare del gas e l'indice N significa che c_N è la velocità del suono calcolata secondo la formula di Newton. Ponendo per l'aria μ = = 28,8, T = 273 K, la formula (23.2) dà c_N = 280 m/s, mentre il valore sperimentale è c = 330 m/s.

2. Questa divergenza è stata eliminata da Laplace (1749-1827), il quale fece osservare che le variazioni di densità e di temperatura dell'aria in un'onda sonora avvengono in modo tanto rapido, e la conducibilità termica dell'aria è tanto piccola che per questi processi lo scambio di calore non gioca alcun ruolo. Le differenze di temperatura tra le zone di compressione e di rarefazione dell'aria causate da un'onda sonora non fanno in tempo ad uguagliarsi, cosicché la propagazione del suono può essere considerata una

trasformazione adiabatica. In questo caso è necessario utilizzare l'equazione dell'adiabatica (21.2), e non quella dell'isoterma. Se nell'equazione (21.2) sostituiamo il volume V con la densità $\rho \sim 1/V$, essa diventa

$$\gamma P\, d\rho - \rho\, dP = 0, \tag{23.3}$$

da cui per un processo adiabatico si ha

$$\frac{dP}{d\rho} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\text{ad}} = \gamma \frac{P}{\rho} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T. \tag{23.4}$$

Perciò al posto della formula di Newton (23.2) si ottiene la *formula di Laplace*

$$c_L = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = c_N \sqrt{\gamma}. \tag{23.5}$$

Essa dà per la velocità del suono un valore di $\sqrt{\gamma}$ volte più grande di quello fornito dalla formula di Newton. Le misure di γ per l'aria hanno dato il valore $\gamma = 1{,}4$. Pertanto secondo la formula di Laplace per $T = 273$ K la velocità del suono nell'aria deve essere

$$c = 280\sqrt{1{,}4} = 330 \text{ m/s},$$

che s'accorda perfettamente con l'esperienza.

3. Utilizzando le formule di Newton e di Laplace, si ricava un secondo metodo di misura del rapporto γ dei calori specifici che, per precisione supera il metodo di Clément-Desormes e Ch.B. Desormes. La velocità del suono è misurata sperimentalmente ed il valore di γ è calcolato con la formula:

$$\gamma = \left(\frac{c}{c_N}\right)^2, \tag{23.6}$$

dove c_N è la cosiddetta *velocità del suono newtoniana*, cioè calcolata mediante la formula (23.2). Invece, il valore calcolato mediante la formula (23.5), è detta *velocità laplaciana del suono*.

Problema

Dimostrare che la relazione (23.5) tra le velocità del suono calcolate con le formule di Laplace (adiabatica) e di Newton (isoterma) è valida per una qualsiasi sostanza isotropa fisicamente omogenea.

Soluzione. Per una trasformazione adiabatica $du + Pdv = 0$, dove u e v sono valori specifici dell'energia interna e del volume della sostanza. Prendendo P e v come variabili indipendenti, si ottiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{ad}} = \frac{\left(\dfrac{\partial u}{\partial v}\right)_P + P}{\left(\dfrac{\partial u}{\partial P}\right)_v}.$$

Se il volume v è mantenuto costante, resta una sola variabile dalla quale dipendono tutte le altre grandezze. Questa variabile indipendente può essere o P, o T. Considerando $u(P)$ come una funzione composta $u[T(P)]$ e derivando, otteniamo

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v,$$

o, utilizzando le relazioni (8.4) e (18.3),

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

Procedendo allo stesso modo, troviamo

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P + P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + P = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P.$$

Dopo la corrispondente sostituzione si ottiene finalmente

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{ad}} = \frac{c_P}{c_v}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T. \tag{23.7}$$

Le relazioni (23.4) e (23.5) sono derivate della formula (23.7), ponendo $\rho = 1/v$.

§ 24. *Osservazioni concernenti i metodi sperimentali di determinazione di C_P e C_V per i gas*.

Per i gas perfetti, i calori specifici C_P e C_V sono univocamente determinati dal valore $\gamma = C_P/C_V$, sappiamo che vale la relazione

$$C_P - C_V = R. \tag{24.1}$$

Risolvendo queste equazioni rispetto a C_P e C_V, troviamo

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \tag{24.2}$$

Dato che una descrizione dettagliata dei metodi di misura dei calori specifici C_P e C_V dei gas non rientra nel nostro corso, ci limitiamo ad una sola osservazione. La misura sperimentale diretta di C_V è difficile, dato che a V costante la massa di gas e quindi il suo calore specifico sono sempre piccoli in confronto con le corrispondenti grandezze del calorimetro utilizzato. Sperimentalmente è più comodo misurare C_P e la costante adiabatica γ, e calcolare C_V mediante la formula $C_V = \frac{1}{\gamma} C_P$.

Per misurare C_P, il gas in esame, riscaldato fino ad una temperatura determinata, viene fatto scorrere attraverso un tubo metallico a forma di spirale (serpentina) immerso nell'acqua di un calorimetro (fig. 21). All'ingresso della serpentina la pressione P_1 e la temperatura T_1 del gas sono

mantenute costanti. All'uscita della serpentina si mantiene costante la pressione P_2 e si misura la temperatura del gas T_2. Questa è più bassa di T_1 perché, passando attraverso la serpentina, il gas cede calore all'acqua del calorimetro. Di solito, passando attraverso la serpentina, il gas ha il tempo per

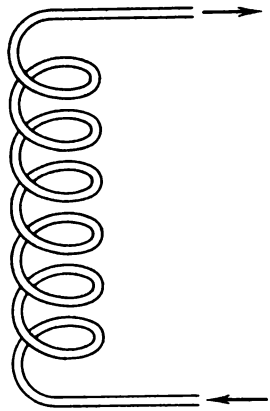

Fig. 21.

raffreddarsi fino alla temperatura dell'acqua del calorimetro. È possibile utilizzare una grande massa di gas e quindi riscaldare notevolmente l'acqua del calorimetro. Grazie a ciò viene eliminata la precedente difficoltà che s'incontra nella misura diretta di C_V. Misurando l'incremento di temperatura dell'acqua, si può calcolare la quantità di calore Q ricevuta dal calorimetro. La stessa quantità cambiata di segno dà la quantità di calore ceduta dal gas passato attraverso la serpentina. Per semplificare i calcoli supponiamo che attraverso la serpentina sia passata una mole di gas perfetto. Calcoliamo il lavoro A prodotto da questo gas: $A = P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1)$. L'incremento dell'energia interna del gas è $U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$. Sostituendo queste espressioni nell'equazione $-Q = U_2 - U_1 + A$, otteniamo

$$Q = (C_V + R)(T_1 - T_2)$$

o, in base all'equazione di R. Mayer (24.1),

$$Q = C_P(T_1 - T_2).$$

Di qui è facile calcolare il calore specifico C_P.

§ 25. *Equazione di Bernoulli*

1. L'equazione di Bernoulli è stata introdotta nel § 94 del primo volume del nostro corso, nel quale abbiamo considerato solo il moto dei fluidi incompressibili. Poiché lo studio dei fluidi compressibili si basa sostanzial-

mente sulle leggi della termodinamica, completiamo il materiale del primo volume con considerazioni di questo tipo.

L'equazione di Bernoulli descrive il flusso laminare permanente di un fluido perfetto. Parliamo di fluido in senso generalizzato: il gas è considerato un caso particolare di fluido compressibile. Il carattere ideale del fluido ha un preciso significato *idrodinamico:* vuol dire che, quale che sia il moto del fluido, in esso non compaiono mai forze tangenziali di attrito interno; l'interazione tra i filetti elementari del fluido è assicurata esclusivamente da forze di pressione normali. Inoltre, trascureremo lo scambio di calore tra differenti parti del fluido, considerandolo molto piccolo. Rispetto a qualsiasi parte mobile del fluido, il fluido circostante si comporta da involucro adiabatico. Di conseguenza, studieremo il *flusso laminare adiabatico di un fluido compressibile perfetto.*

2. Un fluido in moto non può essere considerato, in generale, un sistema termodinamico in equilibrio. Tuttavia, se la velocità di flusso macroscopico varia lentamente nello spazio e nel tempo, il fluido può essere mentalmente suddiviso in parti macroscopiche sufficientemente piccole, ciascuna delle quali, si muove ad una determinata velocità macroscopica v e lo stato interno di ognuna può essere caratterizzato dagli stessi parametri di uno stato d'equilibrio termodinamico: temperatura, pressione e densità. Questi parametri sono legati dall'equazione di stato $f(T, P, \rho) = 0$. Inoltre, esiste una relazione supplementare che esprime il carattere adiabatico del flusso. Nel caso di un gas perfetto, ad esempio, questa relazione è espressa dall'equazione (21.2) o, nel caso in cui sia γ cost., dall'espressione $P = \text{cost.}\ \rho^{\gamma}$. In altri casi la condizione che esprime il carattere adiabatico del flusso non può essere scritta in forma tanto semplice. In ogni caso, tenendo conto dell'esistenza dell'equazione di stato, e della condizione adiabatica, uno solo dei tre parametri T, P e ρ è indipendente, ad esempio, la densità.

3. L'equazione di Bernoulli afferma che per un flusso laminare permanente di un fluido perfetto la quantità $\varepsilon + P/\rho$ resta costante lungo una linea di corrente:

$$\varepsilon + \frac{P}{\rho} = \text{cost.} \tag{25.1}$$

Non è necessario ripetere la deduzione di questa formula, perché nel primo volume essa è stata ricavata senza fare l'ipotesi che ρ sia costante. Occorre però precisare cosa si debba intendere per energia totale ε, tenendo conto della compressibilità del fluido. La grandezza ε è l'energia totale dell'unità di massa del fluido. Essa è composta di tre parti: energia cinetica $v^2/2$ del moto macroscopico, energia potenziale φ rispetto al campo di forze esterne ed energia interna u. Se il campo esterno è dato dal solo campo di gravità omogeneo, si ha $\varphi = gh$, dove h è l'altezza misurata a partire da un livello

di riferimento fissato. In questo caso l'equazione (25.1) assume la forma

$$u + \frac{P}{\rho} + gh + \frac{v^2}{2} = \text{cost}, \tag{25.2}$$

cioè la somma delle quantità che compaiono al primo membro, resta costante lungo una linea di corrente.

La quantità $1/\rho$ rappresenta il volume specifico del fluido e pertanto $u + P/\rho$ è l'*entalpia specifica*, cioè l'entalpia per unità di massa. Indicandola con i, si può scrivere l'equazione di Bernoulli nella seguente forma

$$i + gh + \frac{v^2}{2} = \text{cost}. \tag{25.3}$$

Se il flusso è orizzontale, la quantità gh resta costante, di modo che l'equazione si riduce a

$$i + \frac{v^2}{2} = \text{cost}. \tag{25.4}$$

Per velocità v molto grandi la relazione (25.4) può essere utilizzata anche se il flusso non è orizzontale, poiché in alcuni casi la variazione di energia potenziale gh con l'altezza può essere trascurata. In altre parole, possiamo ignorare la forza di gravità. Proprio questi casi verranno considerati più avanti.

Nel caso di flussi lenti può essere trascurata l'energia cinetica ed allora avremo

$$i = \text{cost}, \tag{25.5}$$

cioè l'entalpia lungo una linea di corrente resta costante. Questo risultato è stato ottenuto anche nello studio dell'esperimento di Joule-Thomson.

4. Da un punto di vista tecnico, l'effetto Joule-Thomson può essere prodotto anche senza utilizzare il tampone. Un gas ad alta pressione (dell'ordine di un centinaio di atmosfere) viene fatto espandere attraverso una valvola o, più semplicemente, una piccola apertura in uno spazio a bassa pressione (dell'ordine di quella atmosferica). Questo processo è detto *strozzatura di un gas* ed è analogo al flusso di un gas lungo un tubo molto largo nel quale entra attraverso un'apertura molto stretta dopo la quale si dilata come in uno spazio infinitamente esteso. In questo caso la relazione (25.5) è applicabile sia allo stato iniziale che finale del gas. Infatti, applichiamo l'equazione di Bernoulli (25.4) ad una linea di corrente che inizi prima e finisca dopo l'apertura, attraverso cui passa il gas. Scegliamo questi punti nei tratti larghi del tubo dove il flusso è molto lento. Allora nell'equazione (25.4) l'energia cinetica può essere completamente trascurata e ritroviamo la relazione (25.5). Dunque, il processo di Joule-Thomson, indipendentemente dal fatto se il gas viene fatto passare sotto pressione at-

traverso un tampone poroso o attraverso una strozzatura, può essere caratterizzato come un processo in cui l'entalpia del gas negli stati iniziale e finale è la stessa.

§ 26. *Velocità di efflusso di un gas attraverso una piccola apertura*

1. Calcoliamo la velocità d'efflusso di un gas compresso attraverso una piccola apertura o un ugello (fig. 22). Considerando che il flusso è laminare e permanente, prendiamo una linea di corrente che colleghi il punto (*2*)

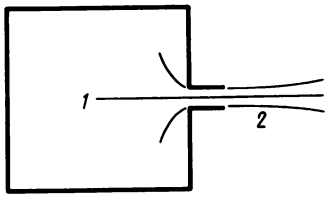

Fig. 22.

esterno al recipiente con il punto (*1*) all'interno in cui la velocità v_1 del gas sia molto piccola. Applichiamo l'equazione di Bernoulli (25.4) ai punti *1* e *2* della linea di corrente ed otteniamo

$$i_1 + \frac{v_1^2}{2} = i_2 + \frac{v_2^2}{2}.$$

La quantità v_1^2 può essere trascurata, e quindi possiamo omettere l'indice della velocità v_2. Allora dall'equazione precedente si ottiene

$$v = \sqrt{2(i_1 - i_2)}. \tag{26.1}$$

Questa formula è verificata sia dai gas perfetti che da quelli reali. Supponiamo ora che il gas sia perfetto e che la dipendenza di C_V dalla temperatura possa essere trascurata. Allora si ha

$$i = u + \frac{P}{\rho} = \frac{1}{\mu} C_V T + \frac{1}{\mu} RT,$$

o, in base alla (20.1),

$$i = \frac{1}{\mu} C_P T. \tag{26.2}$$

Di conseguenza,

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P (T_1 - T_2)}. \tag{26.3}$$

Questa espressione non è utile per i calcoli, perché la temperatura T_2 del getto di gas all'uscita dal recipiente non è nota. Sono noti la pressione P_1 e la temperatura T_1 del gas nel recipiente e la pressione esterna P_2. La temperatura T_2 può essere calcolata dall'equazione dell'adiabatica:

$$\frac{P_1^{\gamma-1}}{T_1^{\gamma}} = \frac{P_2^{\gamma-1}}{T_2^{\gamma}}.$$

Quest'equazione ci dà

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Sostituendo questo valore nella formula (26.3), otteniamo

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}. \tag{26.4}$$

La velocità di uscita è massima quando il gas esce nel vuoto, cioè quando $P_2 = 0$. Sostituendo questo valore nella (26.4), otteniamo

$$v_{\text{vuoto}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P T}. \tag{26.5}$$

(Abbiamo omesso l'indice 1 della temperatura T.) Sostituendo al posto di C_P il valore dato dalla formula (24.2), otteniamo

$$v_{\text{vuoto}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \frac{\gamma}{\gamma-1} RT}. \tag{26.6}$$

Per l'idrogeno molecolare a temperatura $T = 1000$ K questa formula dà

$$v_{\text{vuoto}} = \sqrt{\frac{1{,}4}{0{,}4} \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 10^3} = 5400 \text{ m/s}.$$

2. L'ottenimento di grandi velocità d'efflusso dei gas è uno dei problemi importanti della tecnica missilistica. La formula (26.6) mostra che la velocità d'efflusso è proporzionale alla radice quadrata della temperatura assoluta del gas ed inversamente proporzionale alla radice quadrata del suo peso molecolare. Perciò nella tecnica missilistica è conveniente usare combustibili che abbiano basso peso molecolare e che forniscano una grande quantità di calore (affinché la temperatura T sia la più elevata possibile).

Il confronto tra la formula (26.5) e la (26.3) mostra che nell'efflusso nel vuoto $T_2 = 0$, cioè il gas si raffredda fino allo zero assoluto. Non si deve

dare molta importanza a questa conclusione, perché essa è stata ottenuta supponendo il flusso laminare, mentre l'efflusso reale di un gas nel vuoto è sempre turbolento. Inoltre, è stata utilizzata un'estrapolazione illegittima: il gas è considerato perfetto fino allo zero assoluto, ed i suoi calori specifici C_P e C_V supposti costanti, cioè indipendentemente dalla temperatura del gas.

Problema

Un corpo (ad esempio, una nave spaziale) si muove in un gas perfetto a velocità v. Indicare in quale punto del corpo la temperatura sarà massima. Calcolare questa temperatura se la temperatura del gas circostante è uguale a T.

Soluzione. Passiamo ad un sistema di riferimento in cui il corpo sia a riposo. Supponendo che il flusso del gas in questo sistema sia permanente, applichiamo al gas l'equazione di Bernoulli (25.4). Nel caso considerato essa ha la forma $c_P T + v^2/2 = \text{cost}$. La temperatura sarà massima dove $v = 0$, cioè al punto detto critico. In idrodinamica questo è un punto sulla superficie del corpo in cui la velocità del liquido affluente s'annulla. Nel punto critico $i = c_P T_{max}$, e perciò

$$T_{max} = T\left(1 + \frac{v^2}{2Tc_P}\right),$$

o

$$T_{max} = T\left[1 + \frac{M^2(\gamma - 1)}{2}\right],$$

dove $M = v/c$ è il numero di Mach (c è la velocità del suono).

III. SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

§ 27. *Osservazioni generali sul primo e secondo principio della termodinamica*

1. Il primo principio della termodinamica non dà nessuna indicazione circa la direzione in cui evolvono i processi in natura. Applicato ad un sistema isolato il primo principio richiede solamente che, per tutti i processi, l'energia del sistema resti costante. Se 1 e 2 sono due stati arbitrari di un sistema, il primo principio non può predire se il sistema passerà dallo stato 1 a quello 2, o viceversa. In forma più generale, in base al primo principio è impossibile accertarsi se in un sistema isolato abbiano luogo trasformazioni.

Supponiamo che un sistema adiabaticamente isolato sia composto da due corpi in interazione reciproca e che non interagiscono con nessun altro corpo. Allora, come è stato dimostrato nel § 16, lo scambio di calore nel nostro sistema obbedisce alla condizione $Q_1 = -Q_2$. Il calore Q_1 ricevuto da un corpo è uguale al calore $-Q_2$ ceduto dall'altro. Il primo principio della termodinamica non può indicare in quale direzione sarà trasmesso il calore, in quanto non è contraddetto da una trasformazione in cui il calore passa spontaneamente da un corpo freddo ad uno più caldo. La questione della misura quantitativa della temperatura è fuori delle competenze del primo principio della termodinamica, e la sua applicazione non è di alcuna utilità per la costruzione di una scala termometrica razionale.

Il secondo principio della termodinamica permette invece di prevedere *la direzione seguita dalle trasformazioni* che possono aver luogo nella realtà. Esso permette inoltre di risolvere in modo del tutto soddisfacente il problema di una misura quantitativa di temperatura e della costruzione di una scala termometrica razionale, indipendente sia dalla scelta sempre arbitraria del corpo termometrico sia dal principio costruttivo del termometro. Il secondo principio della termodinamica, insieme con il primo, permette di determinare un gran numero di relazioni quantitativamente esatte tra i parametri macroscopici dei corpi allo stato di equilibrio termodinamico: queste relazioni vengono indicate come *relazioni termodinamiche.*

2. Fondatore del secondo principio della termodinamica è considerato l'ingegnere e fisico francese Sadi Carnot. Nella sua opera « Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco e sulle macchine in grado di sviluppare questa potenza », pubblicata nel 1824 (cioè molto prima della scoperta del primo principio della termodinamica ad opera di R. Mayer, Joule e Helmholtz), Sadi Carnot ha espresso le condizioni per trasformare calore in lavoro. Ma in quel periodo Carnot era un sostenitore della teoria del flogisto (più tardi egli negherà queste idee), e perciò non riuscì a formulare in modo esplicito quello che chiamiamo il secondo principio della termodinamica. Ciò fu fatto solo negli anni 1850-1851 dal fisico tedesco Rudolf Clausius e dal fisico scozzese William Thomson (lord Kelvin), indipendentemente l'uno dall'altro. Essi formularono il postulato che esprime il secondo principio della termodinamica e ne trassero numerose conseguenze.

§ 28. *Formulazioni diverse del secondo principio della termodinamica*

1. Per formulare, per mezzo di un postulato, il secondo principio della termodinamica, seguendo l'evoluzione storica della scienza, dobbiamo considerare lo schema di funzionamento di una macchina termica. Nel cilindro della macchina (fig. 23) si trova un gas o qualche altra sostanza detta

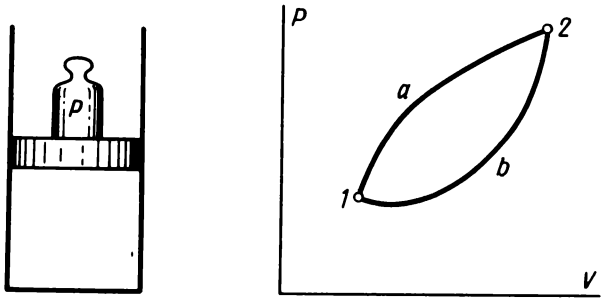

Fig. 23.

fluido motore. Per fissare le idee ammettiamo che il fluido motore sia un gas, il cui stato iniziale è rappresentato nel diagramma *VP* dal punto *1*. Poniamo il fondo del cilindro in contatto con un *riscaldatore* che è un corpo la cui temperatura è superiore alla temperatura del gas nel cilindro (sorgente calda). Il gas si riscalda e si dilata; questa trasformazione è rappresentata dalla curva *1a2*. Il fluido motore riceve dalla sorgente la quantità di calore Q_1 e fornisce un lavoro positivo A_1. Secondo il primo principio della termodinamica si ha

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \tag{28.1}$$

Ora è necessario far tornare il pistone nella posizione iniziale, cioè comprimere il gas. Ciò dev'essere fatto in modo che il lavoro A_2 speso per la compressione del gas sia minore di A_1. A questo scopo mettiamo il fondo del cilindro in contatto termico con *un refrigeratore* (sorgente fredda), cioè con un corpo la cui temperatura è inferiore alla temperatura del gas nel cilindro, e comprimiamo il gas lungo il cammino *2b1*. A seguito di questa operazione il gas ritornerà allo stato iniziale *1*. Il gas cede al refrigeratore la quantità di calore Q_2. Secondo il primo principio della termodinamica, si ha

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2. \tag{28.2}$$

Sommando le (28.1) e (28.2), si ottiene

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \tag{28.3}$$

Dunque, la macchina termica ha effettuato un ciclo in conseguenza del quale il riscaldatore ha ceduto il calore Q_1, il refrigeratore ha ricevuto il calore Q_2 ed il calore $Q = Q_1 - Q_2$ è stato speso per la produzione del lavoro $A_1 - A_2$. Il rapporto

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \tag{28.4}$$

è detto *rendimento della macchina termica.*

2. Poniamoci ora il seguente problema: è possibile costruire una macchina termica a funzionamento ciclico senza refrigeratore, cioè una macchina tale che $Q_2 = 0$ e quindi $\eta = 1$? Questa macchina potrebbe trasformare in lavoro tutto il calore fornito dalla sorgente calda. La possibilità della sua costruzione non contraddice la legge di conservazione dell'energia. Per importanza pratica questa macchina sarebbe paragonabile al perpetuum mobile, perché con il suo aiuto sarebbe possibile trasformare in lavoro le riserve di energia interna, praticamente inesauribili, contenute nell'acqua degli oceani, dei mari, nell'atmosfera e nelle viscere della Terra. Wilhelm Ostwald (1853-1932) ha definito tale macchina *perpetuum mobile di seconda specie* per distinguerla dal *perpetuum mobile di prima specie*, cioè il moto perpetuo che produce lavoro dal nulla, la cui possibilità d'esistenza è negata dalla legge di conservazione dell'energia.

Ma già Sadi Carnot aveva compreso che tale macchina era in linea di principio irrealizzabile. Egli confrontava il lavoro delle macchine termiche con quello delle macchine idrauliche, nelle quali la produzione di lavoro è legata alla caduta dell'acqua da un livello più alto ad uno più basso. Secondo Carnot, la produzione di lavoro nelle macchine termiche è legata al passaggio di calore da un corpo caldo ad uno più freddo. Partendo da questa analogia, Carnot ha formulato una serie di proposizioni giuste, di cui parleremo in seguito. L'unico errore di Carnot consisteva nel ritenere, come pensavano anche i suoi contemporanei, che in tutti i processi il calore non si crea, né si distrugge.

I dati sperimentali contraddicono la possibilità di costruire un perpetuum mobile di seconda specie. Perciò l'impossibilità della sua costruzione è stata elevata a postulato: questa è una delle formulazioni *del secondo principio della termodinamica* ed è una generalizzazione dei dati sperimentali. La concordanza di tutte le conseguenze che ne seguono costituisce la dimostrazione di questo postulato. Fino ad oggi, l'applicazione del secondo principio a sistemi macroscopici, le cui dimensioni non siano troppo piccole, non ha ancora incontrato contraddizioni. Pertanto il postulato del secondo principio della termodinamica si fonda su una base sperimentale solida. Riportiamo tre diverse formulazioni di questo postulato.

3. Nel 1851 William Thomson (che più tardi riceverà il titolo di lord Kelvin per meriti scientifici) ha dato la seguente formulazione del secondo principio della termodinamica: « *È impossibile realizzare un ciclo di trasformazioni il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del raffreddamento d'una sorgente di calore* ».

Ricordiamo che per sorgente di calore s'intende un corpo o un sistema di corpi che si trovano in equilibrio termodinamico e che posseggono una riserva d'energia interna. Questa energia interna può essere trasmessa ad altri corpi, senza produrre lavoro. Se il sistema studiato produce un lavoro a spese dell'energia interna della sorgente, in termodinamica esso viene definito *fluido motore*. Dunque, secondo Thomson *è impossibile realizzare un ciclo di trasformazioni il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese della diminuzione dell'energia interna di una sorgente di calore.*

4. Si può concretizzare la natura di lavoro prodotto ed ottenere così un gran numero di formulazioni del postulato fondamentale. Una di esse appartiene a Planck (1858–1947) ed è enunciata come segue: « *È impossibile costruire una macchina a funzionamento periodico il cui unico risultato sia il sollevamento di un carico a spese del raffreddamento di una sorgente di calore* ».

È essenziale, nella formulazione di Planck, la precisazione del fatto che la macchina è a funzionamento periodico e nella formulazione di Thomson che le trasformazioni costituiscono un ciclo. Infatti, è possibile realizzare una trasformazione (non ciclica) il cui unico risultato sia il sollevamento di un carico a spese dell'energia interna fornita da una sorgente di calore. Planck dà il seguente esempio: supponiamo che in un cilindro munito di un pistone sia contenuto un gas perfetto. Sul pistone è posto un carico P (fig. 7). Mettiamo il fondo del cilindro in contatto con una sorgente di calore sufficientemente grande, la cui temperatura sia superiore a quella del gas di una quantità infinitesima. Scarichiamo il pistone togliendo porzioni infinitesime di carico. Allora il gas si dilaterà isotermicamente producendo un lavoro A per il sollevamento del carico. Secondo il primo principio, si ha

$$Q = U_2 - U_1 + A.$$

Dato che l'energia interna U di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura e questa nel nostro esempio resta costante, si ha $U_2 - U_1 = 0$ e, di conseguenza,

$$Q = A.$$

Dunque, il calore Q fornito dalla sorgente di calore è stato completamente trasformato in lavoro. Ciò non contraddice il postulato del secondo principio della termodinamica, perché la trasformazione descritta non è ciclica, cioè la macchina non è a funzionamento periodico. Se si potesse in qualche modo riuscire, lasciando il carico sollevato, a comprimere il gas riportandolo allo stato iniziale e a far ritornare il pistone nella posizione iniziale in modo tale che tutti gli altri corpi *non avessero subito nessuna variazione* (eccetto la sorgente di calore, una parte d'energia interna della quale è stata spesa per la produzione del lavoro), allora avremmo trovato una contraddizione. Il secondo principio della termodinamica afferma che ciò non può essere fatto in nessun modo.

L'enunciato di Planck differisce da quello di Thomson solo nella forma. Per ragioni di comodità conveniamo di chiamare *trasformazione di Thomson-Planck* una trasformazione ciclica immaginaria il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del raffreddamento della sorgente di calore. Allora il postulato si riduce alla proposizione che *la trasformazione di Thomson-Planck è impossibile.*

5. Nel 1850 Clausius (1822-1888) ha enunciato il postulato fondamentale in una forma sostanzialmente differente. Egli ha formulato la seguente proposizione: « Il calore non può passare spontaneamente da un corpo meno caldo a uno più caldo ». Come calore qui va intesa l'energia interna del corpo. Il postulato di Clausius non si riduce in nessun modo all'affermazione che nel caso di un contatto termico diretto di due corpi il calore passa sempre dal corpo più caldo a quello meno caldo. Questa proposizione non è l'enunciato di una legge fisica ma semplicemente una definizione di quale dei due corpi si è convenuto di chiamare più caldo e meno caldo (si veda § 4, p. 4). Lo scambio di calore (o più precisamente lo scambio d'energia interna) può essere realizzato non solo mediante un contatto termico, ma anche mediante un numero enorme di altri metodi. Ad esempio, tutti i corpi irradiano ed assorbono radiazioni visibili ed invisibili (onde elettromagnetiche). Per mezzo di una lente o di uno specchio sferico l'irradiazione di un corpo può essere focalizzata su un altro corpo e fornirgli così calore. Ma non tutte le trasmissioni di calore sono possibili: il contenuto del postulato di Clausius consiste appunto nel fatto che non è possibile *in alcun modo* prendere calore da un corpo meno caldo e cederlo completamente ad un corpo più caldo, senza che si producano altre variazioni. Qualsiasi trasformazione immaginaria in cui viene realizzato tale scambio di calore è detta *trasformazione di Clausius.* Quindi, il postulato afferma che *la trasformazione di Clausius è impossibile.*

Ma il postulato di Clausius non afferma che la trasmissione di calore da un corpo freddo ad uno più caldo è in generale impossibile. Questa trasmissione è impossibile solo se in tutti gli altri corpi *non interviene nessuna variazione*. È questo il senso della parola «*spontaneamente*», usata nella formulazione del secondo principio della termodinamica. Se ammettiamo che altri corpi subiscono delle trasformazioni, la trasmissione di calore da un corpo freddo ad uno più caldo diventa possibile. Queste trasformazioni sono dette *di compensazione*. Ad esempio, nei refrigeratori il calore fornito da un corpo freddo è trasmesso ad uno più caldo. Ciò non contraddice il postulato di Clausius, perché qui la trasmissione di calore non è spontanea, ma è provocata dal lavoro di un motore elettrico. Il refrigeratore elettrico cessa di funzionare se viene tolta la corrente elettrica d'alimentazione. La più semplice macchina termica, di cui si è parlato all'inizio di questo paragrafo, (si veda fig. 23), può funzionare come *refrigeratore*. A questo scopo la trasformazione seguita dal fluido motore deve essere effettuata lungo la curva *1b2*, e la compressione lungo la curva *2a1*. Eseguendo la dilatazione *1b2*, la macchina prenderà dalla sorgente fredda il calore Q_2; nel corso della compressione lungo la curva *2a1* essa cederà il calore $Q_1 > Q_2$ alla sorgente. La macchina frigorifera riceverà simultaneamente un lavoro positivo $A' = Q_1 - Q_2$ che è qui la trasformazione di compensazione.

6. Dal fatto che la trasformazione di Thomson-Planck è impossibile segue l'impossibilità della trasformazione di Clausius.

Per dimostrare questa affermazione supponiamo che la trasformazione di Clausius sia possibile. Prendiamo la macchina termica più semplice e facciamole eseguire un ciclo in conseguenza del quale la macchina prenderà dalla sorgente calda il calore Q_1, trasmetterà alla sorgente fredda il calore Q_2 e produrrà un lavoro positivo $A = Q_1 - Q_2$. Poi, con l'aiuto della trasformazione di Clausius facciamo ritornare il calore Q_2 dalla sorgente fredda a quella calda. Così sarà realizzato un ciclo il cui unico risultato è la produzione del lavoro A a spese di una quantità di calore equivalente $Q_1 - Q_2$ presa dalla sorgente calda. Nessun altro cambiamento è avvenuto, per cui questa è la trasformazione di Thomson-Planck la quale, per ipotesi, è irrealizzabile. La contraddizione ottenuta dimostra la nostra proposizione.

7. Viceversa, dall'impossibilità della trasformazione di Clausius segue l'impossibilità della trasformazione di Thomson-Planck. Per dimostrare questa proposizione supponiamo che la trasformazione di Thomson-Planck sia realizzabile. Allora, facendo percorrere alla macchina un ciclo, prendiamo dalla sorgente fredda il calore Q e utilizziamolo per compiere un lavoro meccanico, ad esempio, per sollevare un peso. Poi utilizziamo l'energia del peso sollevato per riscaldare, ad esempio mediante attrito, il corpo più caldo. In conseguenza di ciò il calore Q è passato dal corpo freddo a quello più caldo senza produrre nessun altro cambiamento. Però questa è la trasformazione di Clausius che, per ipotesi, è irrealizzabile. La contraddizione ottenuta dimostra la nostra asserzione. Per la dimostrazione

abbiamo utilizzato non solo il postulato di Clausius, ma anche l'ipotesi che l'energia potenziale di un peso sollevato può essere completamente trasformata in calore. Questa discende dall'esperienza quotidiana la quale dimostra che un corpo che cade, se incontra un ostacolo prima o poi si ferma. L'energia potenziale del corpo si annulla, tuttavia appare una certa quantità di calore. Il primo principio della termodinamica afferma che questa quantità di calore è esattamente equivalente all'energia potenziale persa dal corpo.

Quindi *i postulati di Clausius e di Thomson-Planck sono equivalenti.*

§ 29. *Trasformazioni reversibili ed irreversibili*

1. Se in conseguenza di una certa trasformazione il sistema passa da uno stato A ad un altro stato B e se esiste almeno un metodo per farlo ritornare allo stato iniziale A, in modo tale che in tutti gli altri corpi non abbiano luogo cambiamenti, questa trasformazione si chiama *reversibile.* Se ciò è irrealizzabile, la trasformazione è detta *irreversibile.* Un esempio di trasformazione irreversibile è il trasferimento di calore da un corpo più caldo a un corpo meno caldo che sono in contatto termico. L'irreversibilità di questa trasformazione è conseguenza diretta dal postulato di Clausius. La produzione di calore per attrito è un altro esempio di trasformazione irreversibile. La sua irreversibilità è un corollario del postulato Thomson-Planck.

Se un sistema può essere fatto ritornare dallo stato finale B allo stato iniziale A *mediante un procedimento qualsiasi*, senza pretendere che il sistema percorra la successione inversa di stati intermedi della trasformazione diretta $A \rightarrow B$, allora questa trasformazione è chiamata *reversibile in senso ampio* (*perfettamente reversibile*). Se, invece, è possibile solo la trasformazione inversa $B \rightarrow A$ che fa passare il sistema attraverso la stessa successione di stati intermedi della trasformazione diretta $A \rightarrow B$, la trasformazione $A \rightarrow B$ è detta *reversibile in senso stretto* (*semplicemente reversibile*). È evidente che tutti i processi reversibili in senso ampio, sono anche semplicemente reversibili.

2. *Tutte le trasformazioni quasi-statiche sono reversibili in senso stretto.* Infatti, una trasformazione quasi-statica è una trasformazione infinitamente lenta costituita da una successione di stati d'equilibrio, o più esattamente di stati che differiscono infinitamente poco da stati d'equilibrio. Se prendiamo uno stato d'equilibrio, per definizione, in assenza di azioni esterne, esso si conserverà indefinitamente. Per eseguire una trasformazione, è necessario rompere l'equilibrio mediante azioni esterne, cioè modificare i parametri esterni e la temperatura dell'ambiente. Affinché la trasformazione sia quasi-statica è necessario che queste modifiche si realizzino tanto lentamente che in ogni istante il sistema si trovi o in uno stato d'equi-

librio, o in uno stato che differisce infinitamente poco da quello d'equilibrio. Al limite, si ottiene una trasformazione ideale, che evolve a velocità infinitamente piccola e costituita da una successione di stati d'equilibrio. Con l'aiuto di tali trasformazioni si può far passare il sistema dallo stato iniziale A a quello finale B lontano quanto si vuole dallo stato iniziale, con l'unica condizione di avere a disposizione abbastanza tempo. Se invertiamo i segni degli incrementi infinitesimi dei parametri esterni e della temperatura, il sistema ritornerà allo stato iniziale A percorrendo in ordine inverso una successione di stati intermedi infinitamente vicini agli stati percorsi nella trasformazione diretta. Al limite, quando le trasformazioni diretta ed inversa corrispondono rigorosamente all'equilibrio, sparirà completamente anche questa piccola differenza. Inoltre, in conseguenza delle trasformazioni diretta ed inversa, i corpi circostanti non subiranno alcun cambiamento perché i parametri esterni e la temperatura dell'ambiente riprenderanno esattamente gli stessi valori iniziali. Dunque, una trasformazione quasi-statica è reversibile sia in senso stretto che in senso ampio. Questa proposizione è largamente utilizzata in termodinamica, in particolare quando si ammette che *ogni processo ciclico quasi-statico può svolgersi sia nel senso diretto, sia in quello inverso.*

3. A titolo d'esempio, che illustra i ragionamenti riportati, consideriamo un sistema adiabaticamente isolato: un gas contenuto in un cilindro con un pistone che può liberamente spostarsi. La pressione esterna P può essere variata per mezzo di pesi messi sul pistone. Per aumentare o diminuire il peso a piccole porzioni, supponiamo che il pistone sia carico di sabbia fine. Supponiamo che il gas si dilati adiabaticamente, passando dallo stato d'equilibrio iniziale M allo stato d'equilibrio finale N (fig. 24). Questa trasformazione può essere realizzata rimuovendo la sabbia granello per granello. Rimuoviamo dapprima un granello di sabbia. La

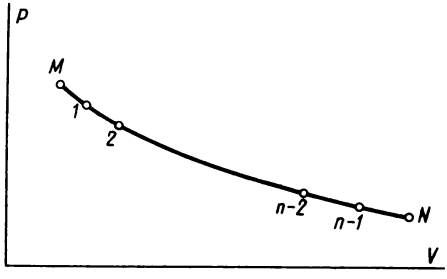

Fig. 24.

pressione esterna diminuirà ed il gas si dilaterà. Questa dilatazione è molto piccola ed è difficile osservarla. Ma in sostanza essa è una trasformazione di non equilibrio accompagnata da moti macroscopici e complessi del gas. Ma alla fine il gas riacquisterà lo stato d'equilibrio che è rappresentato nella fig. 24 con il punto *1*. Togliendo un secondo granello di sabbia, provochiamo un'altra trasformazione di gas anch'essa di non equilibrio, che lo fa passare allo stato d'equilibrio 2. Ripetendo quest'operazione n volte, facciamo alla fine passare il gas allo stato d'equilibrio N, percorrendo qui un numero finito $(n - 1)$ di stati d'equilibrio intermedi *1*, *2*, . . ., $(n - 1)$. Ognuno di questi stati si ottiene da quello precedente mediante una piccola

trasformazione di non equilibrio, cosicché la trasformazione $M \to N$ è nel complesso una trasformazione di non equilibrio.

Cerchiamo ora a far ritornare il gas allo stato iniziale M caricando successivamente il pistone con un granello di sabbia per volta. In questo caso, percorreremo la stessa successione finita di stati d'equilibrio $(n - 1)$, $(n - 2)$, . . ., M, come nella trasformazione diretta. Ma le piccole trasformazioni di non equilibrio intermedie non saranno più le stesse. Ad esempio, nella trasformazione inversa $N \to (n - 1)$ il gas è compresso ad una pressione un po' più grande (il numero di granelli di sabbia sul pistone è aumentato di uno) che non nella trasformazione diretta $(n - 1) \to N$. Perciò, nel caso di una trasformazione inversa al gas deve essere fornito un lavoro un po' più grande di quello eseguito nella trasformazione diretta. Il processo $M \to N$, costituito da un numero finito di stati d'equilibrio, è dunque irreversibile.

Supponiamo ora che il peso di un granello di sabbia diminuisca infinitamente ed il numero totale di granelli cresca illimitatamente, in modo che il peso totale di sabbia resti invariabile. Allora, al limite il processo di non equilibrio $M \to N$ diventerà un processo quasi-statico e sarà rappresentato con una linea continua MN. Con la stessa linea, percorsa però in direzione contraria, sarà rappresentato anche il processo inverso. Il lavoro fornito dal gas nel processo diretto sarà uguale a quello fornito nel processo inverso; questo lavoro è rappresentato dall'area di un trapezio curvilineo limitato superiormente dalla curva MN. Per far ritornare il gas allo stato iniziale deve essere speso lo stesso lavoro che il gas ha fatto per la sua espansione. È perciò chiaro che la dilatazione del gas quasi-statica che abbiamo considerato è un processo reversibile in senso stretto.

4. Per comprendere in modo giusto la reversibilità dimostrata delle trasformazioni quasi-statiche è essenziale sottolineare ancora una volta che è insufficiente sottintendere per quasi-staticità la sola lentezza della trasformazione. È necessario anche che la trasformazione consista di una successione *di stati in equilibrio termodinamico che sono univocamente definiti dall'assegnazione dei soli parametri esterni e della temperatura del sistema e, ad esempio, non delle derivate di questi parametri rispetto al tempo.* L'assegnazione delle stesse grandezze definisce univocamente anche il comportamento istantaneo del sistema durante una trasformazione. Senza tener conto di questo lato del problema chiedendo soltanto una lentezza infinita di svolgimento della trasformazione, si potrebbero fare obiezioni contro i ragionamenti riportati sopra, affermando che esistono trasformazioni quasi-statiche irreversibili. A titolo d'esempio di tali trasformazioni citano infatti l'attrito a secco, la magnetizzazione di un ferromagnetico (o la polarizzazione di un segnetoelettrico) con l'isteresi nei campi forti, nonché la deformazione plastica dei corpi. Si afferma che è matematicamente ammissibile l'irreversibilità di queste trasformazioni nel loro svolgimento quasi-statico. Contro quest'affermazione è necessario obiettare come segue: la quasi-staticità di trasformazioni irreversibili (se queste trasformazioni esistessero) bisognerebbe dimostrarla mediante metodi fisici e soltanto fisici. Questa è una questione d'esperienza, della teoria fisica, mentre la matematica formale, basandosi su modelli matematici astratti dei corpi e dei fenomeni, qui è impotente. È necessario non dimenticare che le idealizzazioni ed i modelli dei fenomeni possiedono sempre un campo di validità limitato, ed inoltre non si sa in anticipo quale è questo campo. A titolo d'esempio consideriamo tutti e tre i fenomeni riportati sopra. Tutti questi fenomeni sono irreversibili, ma non si può accettare l'affermazione che essi sono anche quasi-statici. Tenendo conto del fatto che la teoria di questi fenomeni non è ancora sufficientemente elaborata ci appoggiamo principalmente su dati sperimentali.

5. Consideriamo prima l'*attrito a secco* ad esempio, nel caso di slittamento di un blocco solido su una superficie orizzontale. È essenziale che l'attrito a secco sia accompagnato dal *fenomeno di stasi*, nonché da *una caratteristica cadente*, che è inoltre quella di rottura, della forza d'attrito vicino alla velocità nulla di moto di un corpo. Ciò significa che nel passaggio attraverso la velocità nulla la forza d'attrito subisce *uno sbalzo finito*, cambiando la direzione per quella opposta, ed inoltre nei pressi della velocità nulla questa forza diminuisce in modulo con il crescere della velocità. Pertanto per mettere in moto un corpo in riposo è necessaria una certa forza minima *di valore finito.* Dopo la messa in moto appare un moto di *velocità finita*, il che è dovuto alla caratteristica cadente. Un fenomeno analogo avrà luogo anche nel tentativo

di invertire la direzione del moto. In questo caso apparirà uno sbalzo di velocità. Questo è un fenomeno di pricipio e non può essere eliminato mediante l'aumento di precisione delle misure. Pertanto lo scorrimento di un corpo nel caso di attrito a secco è una trasformazione *non quasi-statica*; per renderla quasi-statica necessita un lubrificante sufficientemente buono (al limite quello ideale). Ma allora sparirà la forza d'attrito e con essa anche l'irreversibilità della trasformazione. Nello svolgimento descritto del fenomeno si può, ad esempio, convincersi provando di spostare uno scaffale caricato pesantemente: l'esperienza mostra che questo spostamento non si riesce a realizzare in modo infinitamente lento.

La non quasi-staticità della trasformazione dell'attrito a secco può anche essere illustrata da un esempio evidente. Durante lo scorrimento di un archetto sulla corda di un violino appare il suono per quanto lento sia il moto dell'archetto. Un fenomeno dello stesso tipo, lo scricchiolio, appare anche nel caso di scorrimento dei corpi solidi l'uno rispetto all'altro, benché il campo delle frequenze sonore in questo caso possa essere all'infuori della ricezione dell'orecchio, mentre il suono è un fenomeno macroscopico ed inoltre non statico.

6. La *magnetizzazione di una sostanza ferromagnetica con isteresi* è una trasformazione irreversibile ed allo stesso tempo non quasi-statica. La non quasi-staticità di questa trasformazione si manifesta in un modo particolarmente evidente nell'*effetto Barkhausen* (si veda vol. III, § 79), cioè nel caso di apparizione dei rumori nella magnetizzazione nei campi forti, per quanto lentamente vari il campo magnetico esterno. La natura fisica di questo fenomeno è l'aumento a sbalzi e il riorientamento dei *domini* nel caso di magnetizzazione (si veda lo stesso volume e paragrafo). Si potrebbe obiettare che questo fenomeno abbia luogo a livello macroscopico e sia di carattere puramente fluttuazionale e non macroscopico. Ma, in primo luogo, a differenza delle fluttuazioni, questa trasformazione si svolge non in modo spontaneo, ma sotto l'azione di un campo magnetico esterno, ed in secondo luogo, il dominio stesso, e tanto più l'insieme di domini di un corpo, sono *oggetti macroscopici*. Il metodo più diretto d'osservazione dei domini è la preparazione delle cosiddette *figure di polvere*. Una superficie scrupolosamente levigata di una sostanza ferromagnetica viene coperta con un sottile strato di liquido nel quale sono sospese particelle finissime di una polvere ferromagnetica (per esempio, Fe_2O_3). Le particelle precipitano principalmente nei punti della massima non omogeneità del campo magnetico, cioè sulle frontiere di separazione tra i domini. Grazie a ciò la polvere precipitata delinea le frontiere dei domini. Le «figure di polvere» ottenute si vedono perfettamente con un microscopio di piccolo ingrandimento. Dagli oscillogrammi dell'effetto Barkhausen e con l'aiuto delle figure di polvere risultò possibile stimare approssimativamente il volume e le dimensioni lineari dei domini. Il volume di un dominio è dell'ordine di 10^{-6} cm^3. Questo volume contiene 10^{16}-10^{17} atomi, una quantità sostanzialmente macroscopica. La lunghezza dei domini può essere di 2-3 mm. Metodi analoghi d'osservazione sono utilizzati anche nel caso di domini nelle sostanze segnetoelettriche. Anche questi domini possiedono dimensioni macroscopiche.

7. Le cose stanno assolutamente nello stesso modo anche nel caso di *deformazione plastica*. Da domini qui fungono le *disclocazioni* (si veda § 135). La deformazione plastica è una trasformazione *non quasi-statica*. Consideriamo, per esempio, l'estensione, sotto l'azione di un carico, di un perno sospeso verticalmente. Con un lento aumento del carico prima si osserva la *deformazione elastica*. Questa è una trasformazione quasi-statica. Raggiunto il limite d'elasticità (che per il suo significato è definito in un modo non del tutto esatto ed univoco) appare la *deformazione plastica (campo di fluidità)* dovuta agli spostamenti ed all'aumento di dislocazioni. La non quasi-staticità di questa trasformazione è dovuta press'a poco alle stesse cause che figurano nel processo di magnetizzazione di una sostanza ferromagnetica con isteresi. Della non quasi-staticità ci può convincere anche il fatto che la deformazione plastica finisce con la rottura del perno, per quanto lentamente aumenti il carico. (La rottura nel campo di fluidità avviene anche con la diminuzione del carico.)

8. Gli esempi riportati permettono anche di mettere in dubbio la quasi-staticità di tutte le trasformazioni lente dei sistemi possedenti «la memoria». Sono detti sistemi «a memoria», nelle applicazioni, i sistemi in cui lo stato finito dipende non solo dai valori dei parametri esterni, ma anche dal cammino di transizione. Ciò avrebbe luogo, per esempio, nel caso in cui

il legame dei parametri interni di un sistema con quelli esterni durante la trasformazione fosse non *finita*, ma *differenziale*. In questo caso il risultato di una trasformazione dipenderebbe infatti dal *cammino d'integrazione*, cioè non sarebbe univoco. Ma, come mostrano gli esempi riportati sopra, queste trasformazioni, se esse sono irreversibili, non si svolgono in modo quasi-statico, e perciò queste trasformazioni sono state escluse nella definizione della nozione stessa di una trasformazione quasi-statica.

Dunque, c'è ragione di considerare che gli *stati di equilibrio veri* sono quelli che sono univocamente definiti solo dai valori dei parametri esterni e dalla temperatura del sistema. Gli stati che sembrano quelli di equilibrio, apparenti nei sistemi « a memoria », non verificano in generale questa condizione. Questi stati possono esistere durante un periodo di tempo sufficientemente lungo e perciò essi possono essere detti stati *d'equilibrio frenato*. Ma questa circostanza non è essenziale nella definizione della quasi-staticità di una trasformazione. È essenziale solo il fatto che nelle trasformazioni composte di una successione di questi stati d'equilibrio frenato, la transizione da uno stato ad un altro procede *a sbalzi*. Questa è appunto la causa non solo della irreversibilità, ma anche della non quasi-staticità di tali trasformazioni.

Problemi

1. Una mole di gas perfetto di calore specifico C_V è contenuto in un cilindro a pareti adiabatiche e munito di un pistone che può spostarsi senza attrito nel cilindro. Il pistone è soggetto ad una pressione esterna costante P_1. Ad un certo istante la pressione esterna viene fatta bruscamente diminuire o aumentare fino al valore P_2. (Ciò può essere ottenuto rimuovendo una parte di peso dal pistone o addizionando un peso supplementare). In conseguenza di ciò il gas varia adiabaticamente il suo volume. Calcolare la temperatura ed il volume del gas dopo che esso acquisterà il nuovo stato d'equilibrio termodinamico.

Soluzione. Il calore ricevuto dal gas nella dilatazione o compressione adiabatica è nullo. Il lavoro fornito dal gas è $A = P_2\Delta V$, pertanto si ha $\Delta U + P_2\Delta V = 0$. Essendo $U = C_V T$, troviamo quindi che

$$C_V(T_2 - T_1) + P_2(V_2 - V_1) = 0,$$

o

$$C_V(T_2 - T_1) + RT_2 = P_2V_1.$$

Di conseguenza,

$$T_2 = \frac{C_V T_1 + P_2 V_1}{C_P}, \tag{29.1}$$

$$V_2 = \frac{RT_2}{P_2}. \tag{29.2}$$

2. Riprendiamo il problema precedente e dopo che si è stabilito lo stato d'equilibrio, la pressione venga di nuovo bruscamente variata fino al valore iniziale P_1. Calcolare la temperatura finale T_3 ed il volume finale V_3 del gas quando esso ritroverà nuovamente il suo stato d'equilibrio termodinamico.

Soluzione. Utilizzando la soluzione del problema precedente, troviamo che

$$T_3 = \frac{C_V T_2 + P_1 V_2}{C_P}, \quad V_3 = \frac{RT_3}{P_1}. \tag{29.3}$$

Con l'aiuto dell'equazione di Clapeyron $PV = RT$ e della relazione di Mayer $C_P - C_V = R$

non è difficile trasformare l'espressione per T_3 nella seguente forma:

$$T_3 = T_1 + \frac{C_V}{C_P^2} \frac{V_1(P_2 - P_1)^2}{P_2}. \tag{29.4}$$

Questa formula dimostra che in conseguenza di entrambi i processi adiabatici la temperatura e con essa il volume del gas aumentano sempre. Se la pressione varia di quantità infinitesima, dalla (29.4) segue che la temperatura ed il volume variano di infinitesimi *del secondo ordine*. In una approssimazione al primo ordine di grandezza i parametri restano costanti. Ne segue che se un gas esegue una dilatazione adiabatica rimuovendo dal pistone porzioni infinitesime del peso e poi viene compresso, mettendo di nuovo queste porzioni nell'ordine inverso, la temperatura ed il volume del gas nello stato finale differiranno di una quantità infinitamente piccola dai loro valori iniziali. Al limite, quando le porzioni di carico rimosse tendono a zero ed il loro numero tende all'infinito, il gas eseguirà una trasformazione finita ripercorrendo, nella compressione la stessa successione di stati d'equilibrio che aveva percorso nella dilatazione.

§ 30. *Ciclo di Carnot e teorema di Carnot*

1. Tra i differenti cicli di trasformazione, in termodinamica, un'importanza particolare è assegnata al *ciclo di Carnot*. Si tratta di una trasformazione quasi-statica in cui il sistema è messo in contatto termico con due sorgenti di calore a temperatura costante T_1 e T_2. Si supponga poi che $T_1 > T_2$. Il serbatoio termico avente la temperatura più elevata T_1 è detta *sorgente calda* (caldaia) e quella a temperatura più bassa T_2 *sorgente fredda* (*condensatore*). Il ciclo di Carnot consiste nelle seguenti operazioni. All'inizio il sistema, che ha la temperatura T_1, viene mantenuto in contatto

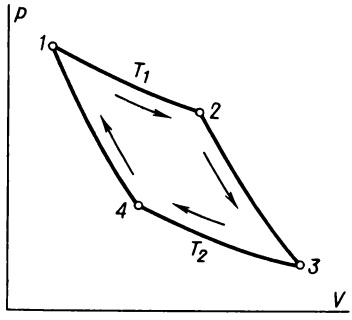

Fig. 25.

termico con la sorgente calda, e diminuendo poi in modo infinitamente lento la pressione esterna, viene fatto quasi-staticamente dilatare lungo l'isoterma *12* (fig. 25). In questa trasformazione il sistema riceve il calore Q_1 dalla sorgente calda e fa il lavoro A_{12} contro la pressione esterna. Fatto ciò, il sistema viene adiabaticamente isolato e sottoposto ad una dilatazione quasi-statica lungo l'adiabatica *23*, fino a che la sua temperatura non divenga uguale a T_2. Anche nella dilatazione adiabatica il sistema produce un certo lavoro A_{23} contro la pressione esterna. Allo stato *3* il sistema viene

messo in contatto termico con la sorgente fredda e mediante un aumento continuo di pressione viene compresso isotermicamente fino a uno stato 4. Allo stesso tempo sul sistema viene fatto un lavoro (cioè il sistema stesso esegue un lavoro negativo A_{34}) ed esso cede alla sorgente fredda una quantità di calore Q_2. Lo stato *4* è scelto in modo che si possa, mediante una compressione quasi-statica lungo l'adiabatica *41*, far ritornare il sistema allo stato iniziale *1*. S'intende che a questo scopo è necessario fornire al sistema un lavoro (cioè il sistema stesso deve produrre un lavoro negativo A_{41}). In conseguenza del ciclo di Carnot l'energia interna finale del sistema è uguale a quella iniziale e perciò il lavoro prodotto dal sistema è uguale a $A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 - Q_2$. Il coefficiente di rendimento η del ciclo di Carnot è definito dalla relazione (28.4) dalla quale segue

$$Q_2 = (1 - \eta)\, Q_1. \tag{30.1}$$

2. Dimostriamo il famoso teorema di Carnot: *il rendimento di una macchina termica operante secondo il ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature T_1 e T_2 delle sorgenti calda e fredda e non dipende dal tipo di macchina, né dal tipo di fluido operante.*

Per dimostrare quest'enunciato consideriamo due macchine di Carnot aventi in comune sia la sorgente calda a temperatura T_1 che la sorgente fredda a temperatura T_2. Supponiamo che il rendimento della prima macchina sia uguale a η e della seconda a η'. Ammettiamo che $\eta > \eta'$ e dimostriamo che quest'ammissione porta ad una contraddizione con il secondo principio della termodinamica. Il ciclo di Carnot è quasi-statico e perciò esso può evolvere sia in senso diretto che inverso. Facciamo percorrere alla prima macchina un ciclo in senso diretto cioè produciamo un lavoro. Supponiamo che in conseguenza di *m* cicli questa macchina prenda dalla caldaia una quantità di calore Q_1, ceda al condensatore una quantità di calore Q_2 e produca un lavoro $A = Q_1 - Q_2$, che ad esempio, sollevi un carico. Arrestiamo la prima macchina ed utilizziamo l'energia potenziale del carico sollevato per mettere in azione la seconda macchina in senso inverso. Di conseguenza, la seconda macchina di Carnot lavorerà come una macchina frigorifera. Supponiamo che in conseguenza di m' cicli essa riceva la quantità di calore Q_2' dal refrigerante e trasmetta la quantità di calore Q_1' alla caldaia; con ciò alla macchina sarà fornito un lavoro $A' = Q_1' - Q_2'$. Il bilancio di *m* cicli della prima macchina e di m' cicli della seconda viene presentato con il seguente schema:

la caldaia ha ceduto calore $(Q_1 - Q_1')$;
il refrigerante ha ceduto calore $(Q_2' - Q_2)$;
la macchina ha prodotto lavoro $A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q_1' - Q_2') =$

$$= \eta Q_1 - \eta' Q_1'.$$

L'ulteriore sviluppo della dimostrazione dipende da quale formulazione del secondo principio della termodinamica viene presa come base: se si riferisce al postulato di Thomson-Planck la dimostrazione deve essere fatta

come segue. Scegliamo i numeri interi m e m' in modo che $Q_1 - Q_1' = 0$. Ciò si può sempre ottenere. Infatti, $Q_1 = mq_1$, $Q_1' = m'q_1'$, dove q_1 è la quantità di calore fornita alla prima macchina dalla sorgente calda in un ciclo, e q_1' la quantità di calore ceduta alla stessa sorgente calda dalla seconda macchina in un ciclo. Se le quantità q_1 e q_1' sono commisurabili, si può sempre scegliere i numeri interi m e m' in modo che $mq_1 - m'q_1' = 0$, cioè $Q_1 - Q_1' = 0$. Se, invece, queste quantità non sono commisurabili, i numeri interi m e m' si possono scegliere tanto grandi che quest'uguaglianza sia realizzata con una qualsiasi precisione prefissata. Perciò fisicamente si può sempre scegliere i numeri interi m e m' in modo che $Q_1 - Q_1' = 0$. Allora il bilancio del ciclo si presenterà nella seguente forma:

Lo stato della sorgente calda non è cambiato.

La sorgente fredda ha ceduto una quantità di calore $(Q_2' - Q_2) = (\eta - \eta')\,Q_1 > 0$.

La macchina ha fatto un lavoro $\eta Q_1 - \eta' Q_1' = (\eta - \eta')\,Q_1 > 0$.

Dunque, l'unico risultato del ciclo è la produzione del lavoro $(\eta - \eta')Q_1 > 0$ a spese di una quantità equivalente di calore ricevuta dalla sorgente calda. Questa è la trasformazione di Thomson-Planck la cui realizzazione contraddice il secondo principio della termodinamica. Pertanto l'ipotesi che $\eta > \eta'$ non è valida, così come non è valida l'ipotesi che $\eta' > \eta$. Per rendersene conto è sufficiente far funzionare la seconda macchina in senso diretto, e la prima macchina in senso inverso e ripetere il nostro ragionamento. Di conseguenza, $\eta = \eta'$ ed il teorema di Carnot è dimostrato.

3. È istruttivo dedurre la precedente uguaglianza dal postulato di Clausius.

Se prendiamo come base di ragionamento il postulato di Clausius, la dimostrazione diventa un po' differente. Scegliamo i numeri interi m e m' in modo che il lavoro totale fornito da entrambe le macchine sia uguale a zero: $\eta Q_1 - \eta' Q_1' = 0$. Allora il bilancio del ciclo si presenterà nella seguente forma:

la sorgente calda ha ricevuto una quantità di calore

$$Q_1' - Q_1 = \frac{\eta - \eta'}{\eta'} Q_1 > 0,$$

la sorgente fredda ha fornito una quantità di calore

$$Q_2' - Q_2 = (1 - \eta')\,Q_1' - (1 - \eta)Q_1 = Q_1' - Q_1 > 0.$$

Non sono avvenuti altri cambiamenti. L'unico risultato del ciclo è il trasporto di calore dal corpo freddo al corpo caldo, il che contraddice al postulato di Clausius e dimostra il teorema di Carnot.

§ 31. *Scala termodinamica delle temperature*

1. Nel 1848 William Thomson (lord Kelvin) ha osservato che il teorema di Carnot poteva essere utilizzato per la costruzione di una scala termometrica razionale assolutamente indipendente dalle proprietà specifiche delle varie sostanze termometriche e dal tipo del termometro.

Come abbiamo dimostrato nel paragrafo precedente il rendimento del ciclo di Carnot dipende solo dalla temperatura delle sorgenti calda e fredda. Indichiamo con t_1 e t_2 le temperature empriche delle sorgenti calda e fredda misurate con un termometro qualunque (ad esempio, a gas, a mercurio, elettrico, ecc.). Allora si ha, ricordando la (28.4), che il rendimento può essere espresso dalla formula

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2), \tag{31.1}$$

dove $f(t_1, t_2)$ *è una funzione universale delle temperature empiriche* t_1 e t_2. La sua forma non dipende assolutamente dalla costruzione della macchina di Carnot e dalla natura del fluido operante, e perciò Thomson propose di utilizzare il ciclo di Carnot per la costruzione di una scala termometrica.

2. Per costruire *una scala termodinamica delle temperature*, introduciamo una funzione universale delle temperature t_1 e t_2 più semplice:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2). \tag{31.2}$$

È facile esprimere questa funzione mediante la funzione precedente $f(t_1, t_2)$. Definiamo la forma generale della funzione $\varphi(t_1, t_2)$. A questo scopo prendiamo tre serbatoi di calore le cui temperature siano mantenute costanti: indichiamole rispettivamente con t_1, t_2 e t_3. Utilizzando questi serba-

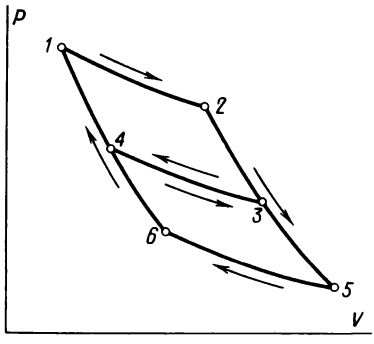

Fig. 26.

toi come sorgenti calde e fredde, realizziamo tre cicli di Carnot rappresentati nella fig. 26. Per i cicli di Carnot *1234* e *4356* si può scrivere

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2),$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_2, t_3).$$

Moltiplicando membro a membro, si elimina Q_2 tra queste due equazioni, ottenendo

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_2)\varphi(t_2, t_3).$$

Ma questi due cicli uniti assieme secondo lo schema 26, sono equivalenti ad un ciclo di Carnot *1256*, poiché l'isoterma *43* è percorsa due volte in sensi opposti e può essere eliminata. Di conseguenza,

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_3).$$

Confrontando questa relazione con quella precedente, otteniamo

$$\varphi(t_1, t_2)\varphi(t_2, t_3) = \varphi(t_1, t_3), \tag{31.3}$$

da cui

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}, \tag{31.4}$$

o

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}. \tag{31.5}$$

Questa relazione è verificata per qualsiasi valore di t_3. Il primo membro non dipende dal valore della temperatura t_3, perciò anche il rapporto al secondo membro non può dipendere da t_3. Si può fissare il valore di t_3 senza cambiare il valore del rapporto stesso. Ma allora il numeratore al secondo membro della formula (31.5) sarà funzione del solo argomento t_1. Indichiamo questa funzione con $\Theta(t_1)$. Analogamente il denominatore sarà funzione solo della variabile t_2. Quindi,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)}. \tag{31.6}$$

Dunque, $\varphi(t_1, t_2)$ è il rapporto di due valori *di una stessa funzione* $\Theta(t)$ per $t = t_1$ e $t = t_2$. Dato che il valore di $\Theta(t)$ dipende solo dalla temperatura, si può adottarlo per misurare la temperatura dei corpi. La quantità $\Theta(t)$ è detta *temperatura termodinamica assoluta.* Il rapporto di due temperature termodinamiche $\Theta_1 \equiv \Theta(t_1)$ e $\Theta_2 \equiv \Theta(t_2)$ è definito mediante la relazione

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{31.7}$$

3. In linea di principio, il rapporto Θ_1/Θ_2 può essere determinato sperimentalmente. A questo scopo è necessario misurare le quantità di calore Q_1 e Q_2. Però, noto il valore di questo rapporto, non si riesce a determinare univocamente le temperature stesse Θ_1 e Θ_2. Ciò si vede anche dal fatto che

la funzione $\Theta(t) = \varphi(t, t_3)$ dipende dal parametro t_3 al quale si può assegnare un valore arbitrario. Il rapporto (31.7) non dipende dal parametro t_3. Ma per differenti valori di t_3 le temperature termodinamiche stesse avranno valori differenti. Al posto della funzione $\Theta(t)$ si potrebbe adottare come temperatura termodinamica la quantità $\Theta'(t) = \psi(t_3)\Theta(t)$ dove $\psi(t_3)$ è una funzione arbitraria. Ciò non cambierebbe il valore del rapporto (31.7), ma assegnando al parametro t_3 valori differenti, otterremmo *un'infinità di scale termometriche* che si distinguono tra loro per l'unità di temperatura. Per definire univocamente la temperatura termodinamica Θ si possono seguire due procedimenti.

Primo, si possono prendere *due punti di riferimento termometrici fissi*, ad esempio, il punto normale di fusione del ghiaccio ed il punto normale d'ebollizione dell'acqua. Indichiamo le temperature termodinamiche di questi punti con Θ_f e Θ_{eb} e con Q_f e Q_{eb} le quantità di calore corrispondenti nel ciclo di Carnot. Fissiamo poi il valore della differenza $\Theta_{eb} - \Theta_f$, ponendola ad esempio, uguale a 100 gradi. Allora l'intervallo di temperatura tra i punti normali di fusione del ghiaccio e d'ebollizione dell'acqua sarà divisa in 100 parti uguali ognuna delle quali fu chiamata *grado Kelvin* ed ora semplicemente *kelvin*. Dalle due equazioni

$$\frac{\Theta_{eb}}{\Theta_f} = \frac{Q_{eb}}{Q_f}, \qquad \Theta_{eb} - \Theta_f = 100 \tag{31.8}$$

si possono calcolare separatamente i valori di Θ_f e Θ_{eb}. A questo scopo è necessario misurare il valore del rapporto Q_{eb}/Q_f. Anche se nessun esperimento reale ha mai determinato questo valore, tuttavia mediante misure indirette è stato trovato

$$\Theta_f \approx 273{,}15 \text{ K}, \qquad \Theta_{eb} \approx 373{,}15 \text{ K}. \tag{31.9}$$

La temperatura termodinamica Θ di un corpo qualsiasi può anche essere calcolata mediante la formula

$$\frac{\Theta}{\Theta_f} = \frac{Q}{Q_f}, \tag{31.10}$$

se preliminarmente si realizza un ciclo di Carnot tra il corpo studiato ed il ghiaccio fondente e si misurano le quantità di calore Q e Q_f corrispondenti. Una scala termometrica così costruita è detta *scala termodinamica assoluta delle temperature.*

Secondo, si può attribuire convenzionalmente un valore determinato Θ ad un punto di riferimento termometrico fisso e poi, secondo una formula del tipo (31.10), calcolare la temperatura di un altro corpo qualsiasi. Come punto termometrico di riferimento fisso si può, ad esempio, assumere il punto di fusione del ghiaccio e convenire che per questo punto $\Theta_f =$ $= 273{,}15$ K. Allora otterremo una scala termodinamica assoluta di temperatura coincidente nei limiti degli errori di misura con la scala costruita me-

diante il primo metodo. La temperatura del punto triplo dell'acqua, come hanno dimostrato le misure, è approssimativamente uguale a 273,16 K.

4. Dunque, nel primo metodo di costruzione della scala termodinamica assoluta delle temperature sono utilizzati *due* punti di riferimento fissi e nel secondo uno *solo*. Teoricamente, entrambi i metodi sono equivalenti, ma in pratica è necessario tener conto degli errori con i quali possono essere riprodotti i punti di riferimento. Questo tipo di errore per il punto normale d'ebollizione dell'acqua è compreso tra 0,002-0,01° C, e per il punto normale di fusione del ghiaccio 0,0002-0,001° C. Il punto triplo dell'acqua può essere riprodotto, in apparecchiature speciali, con un errore non superiore a 0,0001° C. Tenendo conto di ciò, la decima Conferenza generale dei pesi e misure (1954) ha adottato il procedimento di costruzione della scala termodinamica assoluta delle temperature che utilizza *un solo punto di riferimento termometrico*, e cioè il punto triplo dell'acqua, e gli ha attribuito la temperatura 273, 16 K (*valore esatto*). Dunque, nella scala termodinamica assoluta moderna la differenza tra la temperatura di ebollizione dell'acqua e quella di fusione del ghiaccio è uguale a 100° solo approssimativamente. Sono approssimati anche i valori delle temperature stesse di entrambi questi punti termometrici di riferimento, e cioè 273,15 K e 373,15 K. Invece, la temperatura 273,16 K del punto triplo *è esatta per definizione.*

5. La temperatura termodinamica assoluta non può cambiare segno. E poiché la temperatura assoluta del punto di riferimento fisso, posto a base della scala termometrica, è per definizione positiva, *la temperatura termodinamica assoluta non può assumere valori negativi.* Dimostriamo questa asserzione.

Supponiamo che esista un corpo la cui temperatura assoluta Θ_2 sia negativa: $\Theta_2 < 0$. Utilizziamo questo corpo come sorgente fredda nel ciclo di Carnot. Come sorgente calda prendiamo un altro corpo la cui temperatura assoluta Θ_1 sia positiva: $\Theta_1 > 0$ (tale corpo esiste, in quanto per definizione la temperatura assoluta del punto di riferimento fondamentale è positiva). Supponiamo inoltre che nell'esecuzione del ciclo di Carnot la sorgente calda abbia ceduto una quantità di calore $Q_1 > 0$. Allora la sorgente fredda riceverà una quantità di calore $Q_2 = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} Q_1$. Poiché per ipotesi $\frac{\Theta_2}{\Theta_1} < 0$, si ha $Q_2 < 0$. Ciò significa che in realtà la sorgente fredda non ha ricevuto, ma ha ceduto calore: $-Q_2 = |Q_2|$. In conseguenza del ciclo è stato prodotto un lavoro positivo $A = Q_1 - Q_2 = Q_1 + |Q_2|$. Consideriamo le sorgenti calda e fredda come un unico serbatoio di calore. L'unico risultato del ciclo di Carnot consiste nel fatto che tale serbatoio di calore ha ceduto la quantità di calore $Q_1 + |Q_2|$, con il quale è stato prodotto il lavoro equivalente $A = Q_1 + |Q_2|$. Questa è la trasformazione di Thomson-Planck la cui realizzazione contraddice al secondo principio della termodinamica. Perciò l'ipotesi $\Theta_2 < 0$ è erronea: la temperatura termodinamica assoluta non può essere negativa. La temperatura più bassa ammessa dal secondo principio

della termodinamica, è $\Theta = 0$. Questa temperatura è detta *zero assoluto di temperatura*. Lo zero assoluto si trova a 273,16 K sotto la temperatura del punto triplo dell'acqua. Dunque, dal secondo principio della termodinamica segue rigorosamente l'esistenza dello zero assoluto. Ovviamente, il secondo principio della termodinamica non può dire se lo zero assoluto di temperatura sia raggiungibile o meno. Questo principio permette solo di affermare che *è impossibile raffreddare un corpo al di sotto dello zero assoluto*.

Le considerazioni riportate sopra, come abbiamo già detto, dimostrano solo che la temperatura termodinamica assoluta è *una grandezza che ha sempre lo stesso segno*. Le temperature assolute di due corpi non possono essere di segni differenti. Quale segno sia necessario prendere, positivo o negativo, è solo questione di convenzione. Si è convenuto di considerare positiva la temperatura del punto di riferimento fondamentale, e quindi tutte le temperature assolute sono positive. Si potrebbe fare la scelta contraria, ed allora le temperature assolute diventerebbero tutte negative.

6. Nella fisica statistico-quantistica s'introduce una generalizzazione della nozione di temperatura. Alcuni sistemi quantici possono trovarsi in stati che sono formalmente caratterizzati come *stati a temperatura assoluta negativa*. Ciò non contraddice alla termodinamica, perché quest'ultima definisce la nozione di temperatura solo per gli *stati di equilibrio termodinamici*, mentre gli stati a temperatura assoluta negativa, considerati nella fisica statistica, *non sono in equilibrio termodinamico*. A questi stati è inapplicabile la comune nozione termodinamica di temperatura.

§ 32. *Identità fra scala termodinamica e scala di un termometro a gas perfetto*

Dimostriamo ora che *la scala termodinamica assoluta è identica alla scala assoluta di un termometro a gas perfetto*. (Come al solito, indichiamo con T la temperatura misurata con quest'ultima scala.) Per la dimostrazione realizziamo un ciclo di Carnot prendendo come fluido operante un gas perfetto. Supponiamo per semplicità che la quantità di gas sia una mole. Calcoliamo prima la quantità di calore Q_1 ceduta dalla sorgente calda lungo l'isoterma *12* (fig. 25). Dal primo principio della termodinamica si ha $\delta Q = dU + PdV$. Tenendo conto che per un gas perfetto l'energia interna U dipende solo dalla temperatura, lungo l'isoterma $dU = 0$, e quindi $\delta Q = PdV = RT_1 \frac{dV}{V}$. Integrando quest'espressione, troviamo

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Nella dilatazione lungo l'adiabatica *23* il gas non riceve calore. Pertanto la quantità Q_1 è la quantità di calore totale ceduta dalla sorgente calda in un ciclo. Analogamente si calcola il calore Q_2 ricevuto dalla sorgente fredda durante lo stesso ciclo. Esso è uguale a

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Di conseguenza,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\ln \frac{V_3}{V_4}}.$$

Il fattore logaritmico al secondo membro di questa relazione è uguale a uno. Infatti, se la quantità $\gamma = C_P/C_V$ non dipende dalla temperatura, allora è più semplice rendersi conto di ciò con l'aiuto dell'adiabatica nella forma $TV^{\gamma-1} = \text{cost}$. Applicando quest'equazione alle adiabatiche *23* e *14* (si veda fig. 25), otteniamo

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1},$$
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Dividendo membro per membro, otteniamo la relazione $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Questa relazione dimostra la nostra affermazione. Ma la relazione riportata è valida anche per i gas perfetti per i quali la quantità γ dipende dalla temperatura. Per la dimostrazione osserviamo che con la dilatazione o la compressione adiabatiche $\delta Q = C_V dT + PdV = 0$, o $C_V dT + RT\frac{dV}{V} = 0$. Di qui abbiamo

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{R}\frac{dT}{T}.$$

Il calore specifico C_V di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura, e pertanto nell'integrazione dell'ultima equazione lungo le adiabatiche *23* e *14* si ottengono risultati identici:

$$\int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = \int_{V_1}^{V_4} \frac{dV}{V},$$

o

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = \ln \frac{V_4}{V_1}.$$

Di qui segue

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

come volevamo dimostrare. Di conseguenza,

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{32.1}$$

Confrontando questa relazione con la (31.7), otteniamo

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}. \tag{32.2}$$

Da questa relazione discende che la scala termodinamica assoluta di temperatura diventerà identica alla corrispondente scala di un termometro a gas perfetto se in entrambi i casi, alla temperatura del punto di riferimento fondamentale (o alla differenza di temperatura tra due punti di riferimento fondamentali), è attribuito *lo stesso valore*. Siccome questo è proprio quanto si fa in pratica, l'identità delle scale termometriche è dimostrata: $T = \Theta$. Perciò in seguito la temperatura termodinamica assoluta e quella determinata dal termometro a gas perfetto saranno indicate con la stessa lettera T. Osserviamo ancora una volta che l'identità delle scale termometriche vale per tutti i gas perfetti, indipendentemente dal fatto che il loro calore specifico C_V dipenda dalla temperatura oppure no.

§ 33. *Riduzione della scala del termometro a gas a quella termodinamica*

1. La macchina di Carnot permette di costruire solo in linea di principio una scala termometrica ma essa non è adatta per misure pratiche. In pratica si misura sempre *una temperatura empirica* con l'aiuto di termometri reali. Il problema è di apportare *correzioni* nelle indicazioni di questi termometri per riferire alla scala termodinamica assoluta. Come è stato mostrato nel paragrafo precedente, nel caso di un termometro a gas perfetto, queste correzioni non sono necessarie. Ma gas rigorosamente perfetti non esistono, ed i gas reali presentano degli scarti da quelli perfetti, particolarmente notevoli a temperature basse e molto elevate. Esaminiamo come possono essere trovate correzioni alle indicazioni di un termometro che come corpo termometrico utilizza *un gas reale* (il più adatto è l'elio).

2. L'equazione di stato di una sostanza qualsiasi può essere scritta nella forma $P = P(T, V)$ o, dopo moltiplicazione per V, $PV = VP(T, V) = f(T, V)$. Al posto del volume V introduciamo come variabile indipendente la densità $\rho \sim 1/V$. Allora si ha $PV = F(T, \rho)$. Supponendo che la sostanza sia un gas reale, sviluppiamo la funzione $F(T, \rho)$ in serie di potenze di ρ:

$$PV = F(T, 0) + \frac{\partial F(T, 0)}{\partial \rho}\rho + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F(T, 0)}{\partial \rho^2}\rho^2 + \dots$$

Il primo termine di questo sviluppo $F(T, 0)$ rappresenta il valore del prodotto PV, per $\rho \to 0$, cioè per un gas evanescente che si comporta come un gas perfetto. Pertanto per una mole di gas $F(T, 0) = RT$. Gli altri coefficienti sono funzioni della sola temperatura. Se al posto della densità introduciamo nuovamente il volume $V \sim 1/\rho$, lo sviluppo diventa

$$PV = RT\left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \ldots\right), \tag{33.1}$$

dove $B_2, B_3, \ldots$ sono funzioni definite della temperatura, chiamate *viriali* (B_2 è il secondo viriale, B_3 il terzo viriale ecc., essendo il primo viriale uguale all'unità). Se la densità del gas è piccola, ci si può limitare al secondo viriale, cioè scrivere

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) \tag{33.2}$$

(per brevità l'indice 2 è omesso).

3. Consideriamo ora un termometro reale ad elio. Il volume V_0 di elio nel termometro deve restare costante; esso viene fissato in modo che per $t = 0°$ C la pressione del gas sia 1000 mm Hg. La temperatura empirica viene determinata in funzione della pressione del gas nel termometro. Indichiamola con τ. Per definizione di temperatura empirica

$$PV_0 = A\tau, \tag{33.3}$$

dove A è una costante. D'altro canto, dalla (33.2) troviamo

$$PV_0 = RT\left(1 + \frac{B}{V_0}\right).$$

Da queste due relazioni otteniamo

$$T\left(1 + \frac{B}{V_0}\right) = \frac{A}{R}\tau. \tag{33.4}$$

Osserviamo che per la misura delle costanti A e R non è necessaria la costruzione preliminare della scala termodinamica di temperatura. È sufficiente conoscere esattamente il valore numerico di T e τ nel punto di riferimento principale, cioè nel punto triplo dell'acqua. Per definizione, per l'acqua $\tau_{tr} = T_{tr} = 273{,}16$ K. Misurando la pressione del gas P_{tr} a questa temperatura, dalla formula (33.3) troviamo

$$A = \frac{P_{tr}V_0}{\tau_{tr}}.$$

La costante R può essere determinata se a temperatura $\tau = \tau_{tr} = T_{tr}$ misuriamo il prodotto PV per il gas evanescente ($V \to \infty$). Secondo la formula (33.2) abbiamo

$$R = \frac{(PV)_\infty}{T_{tr}}.$$

Dunque, i coefficienti A e R della formula (33.4) possono essere considerati noti. I valori della funzione $B(\tau)$ possono essere anch'essi misurati sperimentalmente per qualsiasi valore della variabile indipendente τ. A questo

Tavola 2

T, K	ΔT	T, K	ΔT	T, K	ΔT
3	0,045	140	0,011	300	−0,001
10	44	150	10	320	−1
20	40	160	9	350	−1
30	37	170	7	370	0
40	34	180	6	400	1
50	31	190	5	420	3
60	28	200	4	450	5
70	25	210	4	470	8
80	22	220	3	500	0,011
90	20	230	2	520	14
100	18	240	2	550	17
110	16	250	1	570	20
120	15	260	0	620	25
130	13	270	0	670	31
		280	0		

scopo è sufficiente misurare, alla temperatura τ, le pressioni del gas P_1 e P_2 per due valori del volume V_1 e V_2. Allora secondo la formula (33.22) si ha

$$P_1V_1 = RT\left[1 + \frac{B(\tau)}{V_1}\right],$$

$$P_2V_2 = RT\left[1 + \frac{B(\tau)}{V_2}\right],$$

e, di conseguenza,

$$P_2V_2 - P_1V_1 = RTB(\tau)\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

Dato che la differenza $\Delta T = T - \tau$ è una piccola correzione, la temperatura T, nei limiti di precisione adottata nei calcoli, può essere sostituita con τ nel secondo termine dell'ultima uguaglianza. Si ottiene allora

$$B(\tau) = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{R\tau\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}.$$

Con la stessa precisione la quantità BT nel primo membro della relazione (33.4) può essere sostituita con $B\tau$. In definitiva si ottiene

$$T = \left(\frac{A}{R} - \frac{B}{V_0}\right)\tau, \tag{33.5}$$

il termine correttivo ΔT è uguale a

$$\Delta T \equiv T - \tau = \left(\frac{A - R}{R} - \frac{B}{V_0}\right)\tau. \tag{33.6}$$

I valori di ΔT, per un termometro ad elio, calcolati secondo una formula del tipo (33.6), sono riportate nella tabella 2.

§ 34. *Esempi d'applicazione del teorema di Carnot*

Con l'aiuto del teorema di Carnot si possono ottenere molte importanti relazioni tra le grandezze fisiche che caratterizzano un sistema in condizioni di equilibrio termodinamico. A questo scopo è necessario far compiere al sistema, nel modo dovuto, un ciclo di Carnot ed applicare ad esso il teorema di Carnot. Questo metodo si chiama *metodo dei cicli.* Riportiamo qualche esempio.

Esempio 1. Consideriamo un corpo fisicamente omogeneo il cui stato è caratterizzato da due parametri, ad esempio T e V. L'energia interna del corpo è una funzione univoca di questi stessi parametri: $U = U(T, V)$. Se è nota l'equazione di stato termica $f(P, V, T) = 0$, il teorema di Carnot permette di risolvere, nel suo aspetto generale, il problema della dipendenza dell'energia interna U dal volume. Tratteremo ora questo problema.

Rappresentiamo lo stato di corpo con un punto sul diagramma V, P. Consideriamo sul piano V, P una famiglia di isoterme ed una famiglia di adiabatiche. Queste due famiglie di curve suddividono il piano V, P in maglie a forma di quadrilateri curvilinei (fig. 27, *a*). Tracciando le isoterme e le adiabatiche in modo abbastanza fitto, si può rendere le dimensioni delle maglie così piccole che differiranno pochissimo dai parallelogrammi. Prendiamo uno di questi parallelogrammi infinitesimi *1234* rappresentato nella fig. 27, *b* in scala ingrandita. Il ciclo *1234* è un ciclo di Carnot. Indichiamo con T_1 e T_2 le temperature assolute corrispondenti rispettivamente alle isoterme *1-2* e *3-4* . Poiché queste temperature sono diverse per quantità infinitesime, omettiamo gli indici *1* e *2* in tutte le relazioni in cui T_1 e T_2 compaiono come fattori moltiplicativi di quantità infinitesime. Facciamo lo stesso con tutte le altre grandezze, ad esempio, P_1, P_2, V_1, V_2 ecc. Il lavoro A prodotto dal sistema durante il ciclo *1234*, è numericamente uguale all'area del parallelogramma *1234.* Per calcolarlo, tracciamo le rette *16* e *25* parallele all'asse delle pressioni. È evidente che l'area cercata è uguale

all'area del parallelogramma *1256*. L'altezza di questo parallelogramma è numericamente uguale all'incremento di volume $V_2 - V_1$ provocato dalla trasformazione isoterma *12*. La sua base *61*, invece, dà l'aumento di pressione corrispondente all'aumento di temperatura $T_1 - T_2$, a volume co-

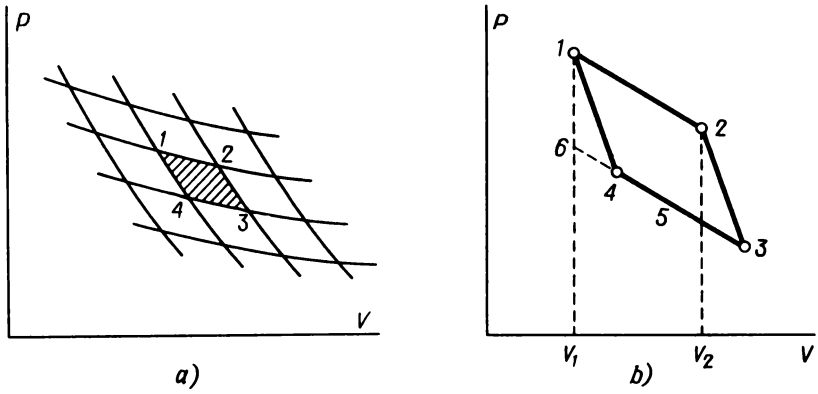

Fig. 27.

stante. Questo incremento è uguale a $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (T_1 - T_2)$. Il lavoro eseguito in un ciclo, numericamente uguale alla sua area, è dato da

$$A = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (T_1 - T_2)(V_2 - V_1).$$

Calcoliamo ora la quantità di calore Q_1 fornita dalla caldaia durante l'isoterma *12*. Secondo il primo principio della termodinamica $Q_1 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$. Dato che la temperatura è costante, $U_2 - U_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T (V_2 - V_1)$, e di conseguenza

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right](V_2 - V_1).$$

Secondo il teorema di Carnot

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{34.1}$$

Sostituendo i valori di A e Q trovati sopra, otteniamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{34.2}$$

Questa formula risolve quindi il nostro problema.

Esempio 2. Una formula analoga alla (34.2) può essere stabilita anche per l'entalpia. Considereremo l'entalpia I come funzione della temperatura T e della pressione P. Trasformiamo le espressioni per la quantità di calore Q_1 ed il lavoro A in forma più conveniente. È evidente che

$$dI = d(U + PV) = (dU + PdV) + VdP,$$

da cui, in base al primo principio, si ha

$$dI = \delta Q + VdP,$$

o

$$\delta Q = dI - VdP. \tag{34.3}$$

La relazione (34.3) esprime il primo principio della termodinamica, ma in una nuova forma. Utilizzandola si ottiene la seguente espressione della quantità di calore

$$Q_1 = I_2 - I_1 - V(P_2 - P_1).$$

Dato che lungo l'isoterma 12 la temperatura è costante, si ha $I_2 - I_1 = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T (P_2 - P_1)$. Di conseguenza,

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T - V\right](P_2 - P_1).$$

Ricaviamo ora una nuova espressione per il lavoro A. A questo scopo utilizziamo l'identità (8.3):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

nonché la relazione

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (V_2 - V_1) = P_2 - P_1.$$

In definitiva si ottiene

$$A = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (T_1 - T_2)(P_2 - P_1).$$

Sostituendo le espressioni di Q_1 e di A nella formula (34.1), troviamo la relazione cercata

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V. \tag{34.4}$$

Applichiamo l'equazione (34.2) a un gas perfetto. In questo caso $P = \frac{RT}{V}$ e, di conseguenza,

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V} = P.$$

Sostituendo questi valori nella formula (34.2), otteniamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{34.5}$$

Ne segue che l'energia interna di un gas perfetto non dipende dal volume ma è funzione della sola temperatura. Questa è la legge di Joule che prima abbiamo presentato come risultato empirico. Vediamo che questa legge è un corollario dell'equazione di Clapeyron e del secondo principio della termodinamica. Inoltre, dalla relazione $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ si ottiene

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial U}{\partial V} = 0. \tag{34.6}$$

Quindi, *il calore specifico C_V di un gas perfetto non dipende dal volume e può dipendere solo dalla temperatura.*

Relazioni analoghe sono ottenute dall'equazione (34.4), ossia:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = 0, \tag{34.7}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0. \tag{34.8}$$

Queste relazioni mostrano che *l'entalpia di un gas perfetto ed il suo calore specifico C_P sono funzioni della sola temperatura.*

Esempio 3. L'equazione (34.2) può essere generalizzata al caso di un sistema termodinamico arbitrario il cui stato è definito dall'assegnazione di parametri esterni $a_1, a_2, \ldots, a_n$ e della temperatura T. In questo caso il lavoro elementare è rappresentato dall'espressione

$$\delta A = A_1\, da_1 + \ldots + A_n\, da_n,$$

e le quantità $A_i(a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$ svolgono il ruolo di *forze generalizzate.* Se $(n - 1)$ parametri a_j, eccetto uno a_i, sono mantenuti costanti, resta un solo parametro libero a_i. In questo caso si può senza alcun cambiamento ripetere i ragionamenti che ci hanno portati alla formula (34.2). Il parametro a_i gioca lo stesso ruolo del volume V e la forza generalizzata A_i quello della pressione P; otteniamo quindi

$$\frac{\partial U}{\partial a_i} = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_a - A_i. \tag{34.9}$$

In modo analogo può essere generalizzata anche la formula (34.4). Ponendo

$$I = U + A_1 a_1 + A_2 a_2 + \ldots + A_n a_n, \tag{34.10}$$

si ottiene

$$\frac{\partial I}{\partial A_i} = a_i - T\left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_A. \tag{34.11}$$

Le formule (34.9) e (34.11) trovano numerose applicazioni.

§ 35. *Differenza tra i calori specifici C_P e C_V*

1. Nel § 18 dal primo principio della termodinamica è stata dedotta la formula

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{35.1}$$

Per calcolare $C_P - C_V$, utilizzando questa formula, è necessario conoscere le equazioni di stato del calore e termica. Il secondo principio della termodinamica permette di risolvere lo stesso problema *senza utilizzare l'equazione di stato del calore* poiché ci porta alla formula (34.2) mediante la quale dalla relazione (35.1) si può eliminare la derivata $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ed ottenere

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{35.2}$$

Utilizzando l'identità (8.4), questa formula può essere trasformata come segue:

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{35.3}$$

Conoscendo l'equazione di stato termica, si può calcolare la differenza $C_P - C_V$ con l'aiuto di una di queste due formule. Nel caso particolare di un gas perfetto, $PV = RT$ e per mezzo delle formule (35.2) e (35.3) ritroviamo la relazione di R. Mayer $C_P - C_V = R$.

Introduciamo il coefficiente di dilatazione termica

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ed il modulo di compressione isoterma

$$K = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

allora la prima formula (35.3) diventa

$$C_P - C_V = T\alpha^2 K\frac{V_0^2}{V}. \tag{35.4}$$

Essendo $K > 0$, ne segue che per tutte le sostanze $C_P > C_V$. Una dimostrazione più rigorosa di questa disuguaglianza sarà data nel § 51.

2. Per i corpi solidi e liquidi la differenza tra i volumi V_0 e V è di solito trascurabile. Se si vuole calcolare la differenza $c_P - c_v$, si deve sostituire il volume molare V con il volume specifico $v = 1/\rho$, dove ρ è la densità della sostanza in esame. Dunque, per i corpi solidi e liquidi si ha approssimativamente

$$c_P - c_v = \frac{K}{\rho} T\alpha^2. \tag{35.5}$$

Per l'acqua a $t = 0°$ C ($T = 273{,}15$ K) $\alpha = -6{,}10 \cdot 10^{-5}$ °C^{-1}, $K = 2 \cdot 10^9$ N/m^2, $\rho = 10^3$ kg · m^3, e la formula (35.5) dà $c_P - c_v = 2$ J/(kg · °C) $= 5 \cdot 10^{-4}$ kcal/(kg · ° C). Una differenza tanto insignificante dei calori specifici c_P e c_v è dovuta al fatto che il coefficiente di dilatazione termica α per l'acqua è molto piccolo. Questo valore così piccolo è a sua volta dovuto al fatto che il coefficiente α a $t = 4°$ C quando l'acqua ha il massimo di densità, si annulla.

3. Come secondo esempio, calcoliamo il calore specifico c_v del mercurio a $t = 0°$ C. Utilizziamo i seguenti dati sperimentali:

$$T = 273 \text{ K}, \quad c_P = 140 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}, \quad \rho = 13{,}6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3,$$
$$K = 2{,}6 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2, \quad \alpha = 1{,}81 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Sostituendo questi valori nella formula (35.5) si ottiene

$$c_P - c_v = 17 \text{ J/(kg} \cdot K),$$
$$c_v = 123 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)} \approx 0{,}0292 \text{ kcal/(kg} \cdot \text{K)},$$
$$\frac{c_P}{c_v} = 1{,}13.$$

Qui la differenza tra c_P e c_v è notevole. Ciò è in sostanza dovuto al coefficiente di dilatazione termica del mercurio che, per $t = 0°$ C è notevolmente più grande di quello dell'acqua alla stessa temperatura.

4. Per mettere in evidenza la causa dell'esistenza di una differenza tra i calori specifici c_P e c_v per i corpi solidi e liquidi, utilizziamo la formula (35.1) per presentare la differenza $c_P - c_v$ nella seguente forma:

$$c_P - c_v = v\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] \cdot \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha}{\rho}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right],$$

da cui

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P = \frac{\rho}{\alpha}(c_P - c_v). \tag{35.6}$$

Sostituendo nella (35.6) i dati numerici, si ottiene per l'acqua

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \approx -0{,}33 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2 \approx -0{,}33 \cdot 10^3 \text{ atm},$$

e per il mercurio

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \approx 1{,}28 \cdot 10^9\ \mathrm{N/m^2} \approx 1{,}3 \cdot 10^4\ \mathrm{atm}.$$

Quindi, in condizioni ordinarie la quantità $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ è di migliaia o decine di migliaia di volte superiore alla pressione atmosferica. Ne segue che per i corpi solidi e liquidi la differenza $c_P - c_v$ è dovuta principalmente al lavoro che è speso per cambiare l'energia interna del corpo in una dilatazione o compressione a pressione costante. Il lavoro eseguito contro la pressione esterna è praticamente trascurabile. Per i gas, come abbiamo visto, la situazione è inversa: qui la differenza $c_P - c_v$ è quasi esclusivamente dovuta al lavoro eseguito contro la pressione esterna costante P.

Se il coefficiente di dilatazione termica α è positivo (come nell'esempio del mercurio), nella dilatazione termica di un corpo deve essere speso lavoro contro le forze molecolari. Se, invece, il coefficiente di dilatazione termica è negativo (esempio dell'acqua), nel riscaldamento il corpo si comprime, ma in questo caso il lavoro fornito contro le forze molecolari è ancora positivo. A ciò è dovuto il fatto che in entrambi i casi la differenza $c_P - c_v$ è positiva.

§ 36. *Metodo di taratura assoluta di un termometro*

In teoria la macchina di Carnot può essere utilizzata per graduare un termometro secondo la scala termodinamica delle temperature. Per lo stesso scopo si può utilizzare una relazione termodinamica esatta qualsiasi, nella quale, oltre alla temperatura assoluta T, compaiono solo grandezze misurabili sperimentalmente. A titolo d'esempio può essere citata la relazione (34.2). Mostriamo come tale relazione può essere utilizzata a questo scopo. Chiamiamo τ una temperatura empirica arbitraria indicata da un termometro pratico. È evidente che $T = T(\tau)$ ed il problema consiste nel trovare la funzione $T(\tau)$. Poiché la costanza di T implica quella di τ e viceversa, allora $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau$. Perciò la formula (34.2) può essere scritta come segue:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = T\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT} - P.$$

Di qui

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P}\, d\tau,$$

da cui, dopo l'integrazione, si ha

$$T = T_0 \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P} d\tau. \tag{36.1}$$

La derivata parziale $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V$ può essere calcolata dall'equazione di stato $P = P(\tau, V)$. La quantità $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P$ può essere determinata misurando la quantità di calore che un corpo riceve nella dilatazione isoterma quasi-statica o cede nella compressione isoterma quasi-statica. Infatti, dividendo entrambi i membri dell'uguaglianza $\delta Q = dU + PdV$ per dV e supponendo che la temperatura resti costante, otteniamo

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P.$$

Dunque, tutte le grandezze sotto il segno d'integrale della formula (36.1) possono essere sperimentalmente misurate per qualsiasi valore della temperatura empirica τ. Con questo procedimento può essere calcolato il valore numerico dell'integrale stesso, e con ciò sarà determinata la temperatura termodinamica T in funzione della temperatura empirica τ.

§ 37. *Disuguaglianza di Clausius (caso particolare)*

1. Dai ragionamenti riportati nel § 30, per la dimostrazione del teorema di Carnot, si possono trarre conseguenze interessanti. Consideriamo un sistema termodinamico arbitrario (lo chiameremo sistema I) che può scambiare calore con due sorgenti R_1 e R_2. Indichiamo con T_1 e T_2 rispettivamente le temperature di queste sorgenti. Non è più necessario fare distinzione tra sorgente calda e fredda. Conveniamo di considerare positiva la quantità di calore fornita dalle sorgenti al sistema I. Nel caso contrario la quantità di calore è negativa. Grazie a questa convenzione sui segni i risultati che otterremo saranno simmetrici rispetto ad entrambe le sorgenti.

Supponiamo che il sistema I abbia fatto un ciclo, reversibile o irreversibile, in cui abbia ricevuto una quantità di calore Q_1 dalla sorgente R_1 e Q_2 da quella R_2. Poiché il sistema è ritornato allo stato iniziale, la quantità di calore totale $Q_1 + Q_2$ fornita al sistema sarà uguale al lavoro che esso ha compiuto. Prendiamo ora una macchina reversibile di Carnot e facciamola funzionare tra le stesse sorgenti di calore R_1 e R_2. Al fine di impedire che la macchina di Carnot influenzi le quantità di calore Q_1 e Q_2 fornite al sistema dalle sorgenti di calore durante il ciclo, si può introdurre la macchina di

Carnot *dopo* che il sistema I ha percorso il suo ciclo. Se da questo momento isoliamo termicamente il sistema I, le sorgenti di calore R_1 e R_2 cominceranno a scambiare il calore con la sola macchina di Carnot. La presenza di quest'ultima non influirà in nessun modo sullo svolgimento del ciclo nel sistema I, perché questo ciclo è già completato al momento dell'introduzione della macchina di Carnot. Quando la macchina di Carnot ha compiuto un ciclo, essa ha ricevuto una quantità di calore Q_1' dalla sorgente R_1 ed una quantità di calore Q_2' dalla sorgente R_2. Per il seguito è sostanziale che la macchina di Carnot sia reversibile. Essa può funzionare sia come motore sia come frigorifero. Supponiamo che l'isoterma *12* (si veda fig. 25) del ciclo di Carnot possa essere corta a piacere e, di conseguenza, il lavoro compiuto dalla macchina di Carnot, può essere piccolo a piacere. Si può anche ottenere un lavoro grande a piacere facendo eseguire alla macchina di Carnot molti cicli, uguali o differenti. Quindi, la macchina di Carnot permette di ottenere sia lavoro positivo, che lavoro negativo *in una quantità fissata preliminarmente*. Questo fatto ci dà la possibilità di fissare arbitrariamente una delle quantità di calore, Q_1' o Q_2' in modo che assuma valore arbitrario, positivo o negativo.

Dal teorema di Carnot e dalla definizione di temperatura assoluta si può scrivere

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = 0. \tag{37.1}$$

Uniamo la macchina di Carnot ed il sistema I in un solo sistema complesso. I cicli eseguiti in sequenza dal sistema I e dalla macchina di Carnot possono essere, evidentemente, anche combinati in un ciclo comune. Nel corso di questo ciclo il sistema complesso

riceve dalla sorgente R_1 una quantità di calore $Q_1 + Q_1'$,
riceve dalla sorgente R_2 una quantità di calore $Q_2 + Q_2'$,
compie un lavoro $A = Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2'$.

I ragionamenti ulteriori dipenderanno solo da quale formulazione del secondo principio della termodinamica verrà utilizzata. Se utilizziamo il postulato di Thomson-Planck, dobbiamo ragionare come segue. Scegliamo Q_1' in modo che $Q_1' = -Q_1$. Allora, in base alla relazione (37.1), si ha

$$Q_2' = T_2\frac{Q_1}{T_1}.$$

Dopo un ciclo, lo stato della sorgente R_1 non ha subito alcun cambiamento. La sorgente R_2 cede una quantità di calore

$$Q_2 + Q_2' = Q_2 + T_2\frac{Q_1}{T_1} = T_2\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right).$$

Con questo calore sarà prodotto il lavoro $A = Q_2 + Q_2'$. Se questo lavoro fosse positivo, avremmo eseguito una trasformazione di Thomson-Planck,

che è irrealizzabile. Perciò deve essere $A \leqslant 0$. Poiché la temperatura assoluta T_2 è positiva, si ottiene la disuguaglianza

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0. \tag{37.2}$$

Questa disuguaglianza è un caso particolare della *disuguaglianza generale di Clausius* che considereremo nel seguente paragrafo.

2. La relazione (37.2) può essere, ovviamente, dedotta anche dal postulato di Clausius. Per farlo, scegliamo Q_1' in modo che $A = Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2' = 0$, quindi $(Q_1 + Q_1') = -(Q_2 + Q_2')$. Allora l'unico risultato del ciclo è il trasferimento del calore $(Q_1 + Q_1')$ dalla sorgente R_1 a R_2. Il calore Q_1' può essere trovato dalla condizione $A = 0$, utilizzando la relazione (37.1), ottenendo

$$Q_1 + Q_1' + Q_2 - \frac{T_2}{T_1}Q_1' = 0.$$

Risolvendo rispetto a Q_1', troviamo

$$Q_1 + Q_1' = \frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right).$$

Se $T_1 > T_2$, allora, secondo il postulato di Clausius, deve essere $Q_1 + Q_1' \geqslant 0$. Se, invece, $T_1 < T_2$ si ha $Q_1 + Q_1' \leqslant 0$. Poiché le temperature assolute sono positive, in entrambi i casi abbiamo la disuguaglianza

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

3. Scriviamo la disuguaglianza di Clausius (37.2) in una forma più conveniente alla sua applicazione a problemi tecnici. Ritorniamo alle notazioni precedenti utilizzate nel § 30. Sia T_1 la temperatura della sorgente calda e T_2 la temperatura della sorgente fredda. Come nel § 30, il calore Q_2 è positivo se esso è ricevuto dalla sorgente fredda. Con questa scelta di segni abbiamo

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

Di qui è facile ottenere

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{37.3}$$

Il primo membro rappresenta il rendimento della macchina termica, che avevamo indicato con η. Abbiamo dunque dimostrato il *secondo* teorema di Carnot: *il rendimento di una qualsiasi macchina termica non può essere superiore al rendimento di una macchina ideale che funziona secondo il ciclo di Carnot tra le stesse temperature.*

Quindi, questo teorema permette di valutare il *limite superiore* di rendimento di una macchina termica. Prendiamo, ad esempio, una macchina a vapore. Supponiamo che la temperatura massima del vapore nella caldaia sia $t_1 = 150°$ C, e che la temperatura della sorgente fredda sia $t_2 = 20°$ C. Nella scala assoluta le temperature corrispondenti saranno $T_1 = 423$ K, $T_2 = 293$ K. Il rendimento di questa macchina non può essere superiore a

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{130}{423} \approx 30\%.$$

In realtà il rendimento delle macchine a vapore è molto minore.

Il secondo teorema di Carnot mostra chiaramente che l'energia deve essere caratterizzata non solo quantitativamente, ma anche *qualitativamente.* Come qualità d'energia noi intendiamo la sua capacità di trasformarsi in altre forme d'energia in condizioni esterne assegnate. Se non si impone alcun limite ai metodi di trasformazione, l'energia interna (termica) può essere completamente spesa per produrre lavoro. In questo senso calore e lavoro sono equivalenti. Ma se alle condizioni esterne si impongono delle limitazioni, la trasformazione completa del calore in lavoro può essere impossibile. Ad esempio, è impossibile trasformare completamente il calore in lavoro mediante una macchina termica a funzionamento periodico. Per ottenere questo risultato sarebbe necessario avere una sorgente fredda alla temperatura dello zero assoluto. Dato che tale sorgente fredda non esiste, una macchina termica a funzionamento periodico può trasformare in lavoro solo una parte dell'energia termica (interna) di un corpo dato. Più elevata è la temperatura di un corpo, più alta è la *qualità* dell'energia termica contenuta in questo corpo. Ogni processo naturale irreversibile in evoluzione libera conduce ad *una degradazione dell'energia,* nel senso detto sopra. La trasformazione inversa, in cui la qualità dell'energia cresce, è realizzabile solo in presenza di un'altra trasformazione in cui l'energia subisce una degradazione. Clausius indica quest'altra trasformazione con il nome di *trasformazione di compensazione.* Si può sottrarre ad una sorgente fredda calore e trasmetterlo ad una più calda a condizione che vi sia una trasformazione di compensazione nella quale, ad esempio, si consuma lavoro.

Problemi

1. Quale lavoro massimo può essere ottenuto da un sistema di due corpi a temperatura assoluta T_{10} e T_{20} differenti ($T_{10} > T_{20}$), usandoli come sorgenti calda e fredda in una macchina termica? Si suppone che le capacità termiche C_1 e C_2 dei corpi non dipendano dalla temperatura. Calcolare la temperatura finale T che acquisteranno i corpi quando saranno in equilibrio termico.

Soluzione. Il lavoro sarà massimo quando la macchina termica eseguirà una successione di cicli di Carnot infinitesimi. Supponiamo che in uno di tali cicli il primo corpo abbia ceduto una quantità di calore $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$, e l'altro $\delta Q_2 = -C_2 dT_2$ (T_1 e T_2 sono le temperature

variabili dei corpi). Il lavoro prodotto è $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$, e quindi si ha

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \tag{37.4}$$

o

$$C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2} = 0.$$

Integrando questa relazione, tenendo conto delle condizioni iniziali, otteniamo

$$T_1^{C_1} T_2^{C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \tag{37.5}$$

La temperatura finale T risulta dalla condizione $T_1 = T_2 = T$, da cui segue

$$T^{C_1 + C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \tag{37.6}$$

Il lavoro massimo che può fornire il sistema è

$$A = \int \delta A = -C_1 \int_{T_1}^{T} dT - C_2 \int_{T_2}^{T} dT = (C_1 T_1 + C_2 T_2) - (C_1 + C_2)T. \tag{37.7}$$

Questo lavoro è uguale alla diminuzione d'energia interna del sistema.

2. Considerare il caso limite del problema precedente, in cui la capacità termica C_2 della sorgente fredda è infinitamente grande. (Caso di un corpo riscaldato immerso in un mezzo infinito, la cui temperatura T_{20} rimane costante.)

Soluzione. La temperatura T è dedotta dalla (37.6) mediante il passaggio al limite $C_2 \to \infty$, che dà $T = T_{20}$. Questo risultato è evidente. È difficile realizzare il passaggio al limite per l'espressione finale (37.7), perché quest'espressione porta ad un'indeterminazione del tipo $\infty - \infty$. È più comodo realizzare il passaggio al limite nell'espressione per il lavoro elementare $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$. Esprimendo δQ_2 in termini di δQ_1 secondo la formula (37.4) e tenendo conto che $T_2 = T_{20} =$ costante, si ottiene

$$\begin{gathered} \delta A = \delta Q_1 - \frac{T_{20}}{T_1} \delta Q_1 = -C_1 dT_1 + C_1 T_{20} \frac{dT_1}{T_1}, \\ A = C_1 \left(T_{10} - T_{20} - T_{20} \ln \frac{T_{10}}{T_{20}} \right). \end{gathered} \tag{37.8}$$

Il lavoro A è minore della diminuzione d'energia interna del corpo caldo $C_1(T_{10} - T_{20})$. Una parte dell'energia interna del corpo viene dissipata nel mezzo sotto forma di calore (cfr. § 48).

§ 38. *Disuguaglianza di Clausius (forma generale)*

1. Generalizziamo ora la disuguaglianza (37.2) ad un numero arbitrario di sorgenti di calore $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Le sorgenti di calore debbono essere sufficientemente grandi (al limite infinitamente grandi), perché durante lo scambio di calore la loro temperatura $T_1, T_2, \ldots, T_n$ resti praticamente costante. Supponiamo che un certo sistema termodinamico (che chiameremo

ancora sistema I) abbia realizzato un ciclo arbitrario, reversibile o irreversibile, nel corso del quale abbia ricevuto dalle sorgenti le quantità di calore $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ e prodotto un lavoro equivalente $Q_1 + Q_2 + \ldots + Q_n$ (fig. 28).

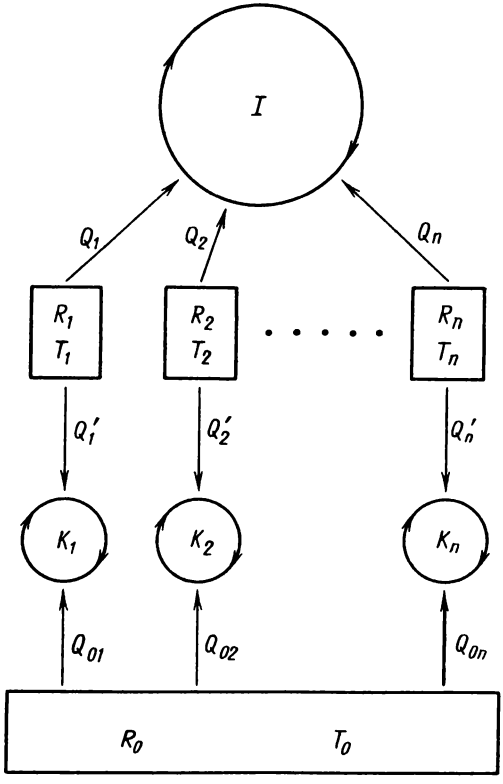

Fig. 28.

Terminato il ciclo, isoliamo termicamente il sistema I. Prendiamo una sorgente di calore ausiliare R_0 tanto grande, che nel processo di scambio di calore, la sua temperatura T_0 resti praticamente costante. Prendiamo inoltre n macchine di Carnot ideali ed inseriamole tra la sorgente ausiliaria R_0 e le $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Dunque, la i-esima macchina eseguirà un ciclo di Carnot tra le sorgenti R_0 e R_i ($i = 1, 2, \ldots, n$). Non importa se tutti questi n cicli di Carnot siano eseguiti simultaneamente, successivamente o sovrapponendosi l'uno all'altro. Supponiamo che in conseguenza del suo ciclo la i-esima macchina di Carnot riceva dalla sorgente R_0 il calore Q_{0i} e dalla sorgente R_i il calore Q_i'. Dal teorema di Carnot e dalla definizione di temperatura assoluta abbiamo

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{Q_i'}{T_i} = 0. \tag{38.1}$$

Sommando rispetto ad i, troviamo la quantità di calore totale Q_0 fornita dalla sorgente ausiliare:

$$Q_0 = \sum Q_{0i} = -T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i'}{T_i}.$$

Tutti gli n cicli di Carnot possono essere uniti al ciclo che il sistema I ha eseguito prima, in un unico ciclo complesso. In conseguenza di questo processo

la sorgente R_0 ha ceduto il calore Q_0;
la sorgente R_1 ha ceduto il calore $Q_1 + Q_1'$;
.....
la sorgente R_n ha ceduto il calore $Q_n + Q_n'$; (38.2)
è stato compiuto il lavoro totale $A = Q_0 + (Q_1 + Q_1') + \ldots + (Q_n + Q_n')$.

I ragionamenti che seguono si basano sul postulato di Thomson-Planck. Scegliamo i valori delle quantità $Q_1', Q_2', \ldots$ in modo che $(Q_1 + Q_1') = \ldots = (Q_n + Q_n') = 0$. Ciò è sempre possibile perché le sorgenti di calore $R_1, R_2, \ldots, R_n$ si suppongono sufficientemente grandi. Quando le trasformazioni saranno terminate, tutte le sorgenti ritorneranno nei loro stati iniziali. La sorgente ausiliaria R_0 avrà ceduto la quantità di calore

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}. \tag{38.3}$$

È stato realizzato dunque un ciclo eseguito dal sistema I e da n macchine di Carnot, in conseguenza del quale

la sorgente R_0 ha ceduto il calore Q_0,
è stato compiuto un lavoro equivalente $A = Q_0$.

Non sono stati prodotti altri cambiamenti. Il lavoro compiuto $A = Q_0$ non può essere positivo, perché in caso contrario si avrebbe una contraddizione con il postulato di Thomson-Planck. Quindi, deve essere $Q_0 \leqslant 0$ o, tenendo conto della (38.3) e del fatto che la temperatura assoluta T_0 può essere solamente positiva,

$$\circ\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0. \tag{38.4}$$

Questa è la disuguaglianza che volevamo dimostrare. Il cerchio davanti al segno di somma significa che la relazione (38.4) vale per un ciclo, e più precisamente il ciclo eseguito dal sistema I. I dispositivi ausiliari (macchine di

Carnot e sorgente R_0) sono stati utilizzati solo per la dimostrazione e la loro presenza non può in nessun modo influenzare la validità della relazione (38.4). Ciò è chiaro se non altro dal fatto che i dispositivi ausiliari sono stati introdotti solo dopo che è stato realizzato il ciclo a cui appartengono le quantità Q_i e T_i.

2. Nella dimostrazione si suppone che ognuna delle sorgenti R_i possa scambiare il calore solo con il sistema I. Lo scambio di calore tra le sorgenti stesse, nonché tra le sorgenti ed altri corpi non è stato preso in considerazione. Uno scambio di calore di questo genere non è importante perché la disuguaglianza (38.4) è valida anche se questo scambio avviene. Possiamo sempre introdurre pareti adiabatiche che escludano la possibilità di questo scambio senza modificare lo stato fisico delle sorgenti e senza influenzare gli scambi di calore con il sistema considerato.

3. Inoltre, la dimostrazione suppone che le sorgenti di calore R_1, R_2, . . ., R_n siano sufficientemente grandi. Questa ipotesi è necessaria perché le temperature T_i possano essere considerate costanti, indipendentemente dalle quantità di calore ricevute o cedute dalle sorgenti. Il caso generale, in cui le sorgenti sono finite e le loro temperature variano nel tempo, si riduce al caso particolare già esaminato. Infatti, supponiamo che la temperatura T_i della sorgente R_i vari nel tempo. Il processo di scambio di calore, in conseguenza del quale la sorgente R_i cede al sistema I il calore Q_i, può essere suddiviso in un numero grande a piacere N di processi infinitamente piccoli nei quali la sorgente R_i cede quantità di calore δQ_{i1}, . . ., δQ_{iN}. In ognuno di questi processi la temperatura della sorgente R_i può essere considerata costante. Ma questo significa che, rispetto a questi processi, la sorgente R_i si comporta come una sorgente infinitamente grande. Una sorgente R_i a temperatura variabile è equivalente a N sorgenti, inserite successivamente, a temperature costanti ma differenti; durante un breve intervallo di tempo la prima sorgente cede al sistema I il calore δQ_{i1}, mentre durante il tempo restante del ciclo essa è termicamente isolata; nell'intervallo successivo la seconda sorgente cede il calore δQ_{i2}, rimanendo termicamente isolata il tempo rimanente, ecc. È pertanto evidente che nel caso generale la disuguaglianza (38.4) deve essere scritta nella seguente forma:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0. \tag{38.5}$$

Questa relazione fondamentale è detta *disuguaglianza di Clausius.*

4. Nella formulazione definitiva della disuguaglianza (38.5) non è necessario introdurre alcuna sorgente di calore R_1, R_2, . . ., R_n con le quali il sistema I scambia il calore. È meglio pensare ad uno scambio di calore tra il sistema I e l'*ambiente.* Allora la quantità T indica la *temperatura di questo ambiente* e potrà variare sia nello spazio che nel tempo. Immaginiamo che l'ambiente sia suddiviso in piccole regioni ognuna delle quali è caratterizzata da una temperatura generalmente variabile. Il simbolo δQ rappresenta

una quantità di calore infinitamente piccola fornita al sistema I da una o più regioni a temperatura T. Il cerchio sul simbolo d'integrale significa che la disuguaglianza (38.5) vale per un ciclo eseguito dal sistema I.

5. Chiariamo la ragione per la quale, nella dimostrazione, abbiamo introdotto la sorgente di calore ausiliaria R_0. Ciò è stato fatto per avere una sorgente d'energia interna illimitata tale da poter ricevere o fornire una quantità di calore illimitata. Se una delle sorgenti di calore R_1, R_2, . . ., ad esempio la prima, avesse una riserva illimitata di energia interna, non sarebbe necessaria la sorgente ausiliaria R_0: le sue funzioni sarebbero svolte dalla sorgente R_1. Poiché in generale non è così, allora è sorta la necessità della sorgente R_0. Quindi, per la dimostrazione è sostanziale che la sorgente sia infinitamente grande, ma la sua presenza non può influire sul risultato finale, nel quale R_0 non compare.

6. Applichiamo la disuguaglianza (38.5) per precisare la questione del limite superiore di rendimento delle macchine termiche, affrontata alla fine del paragrafo precedente. Riprendiamo la precedente convenzione relativa ai segni. Conveniamo di indicare con δQ_1 la quantità di calore elementare ricevuto dalla macchina e con δQ_2 la quantità di calore ceduto. Dunque, per definizione, le quantità δQ_1 e δQ_2 sono essenzialmente positive. In queste notazioni la disuguaglianza di Clausius verrà scritta nella seguente forma:

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

Qui T_1 è la temperatura di quella parte dell'ambiente che fornisce alla macchina il calore δQ_1, si comporta quindi come una sorgente calda. T_2 è la temperatura della sorgente fredda, cioè della parte dell'ambiente al quale la macchina cede il calore δQ_2. A differenza del caso considerato nel paragrafo precedente, ora si suppone che le temperature delle sorgenti calda e fredda non restino costanti ma varino nel corso del ciclo. Indichiamo con $T_{1\max}$ e $T_{2\min}$ rispettivamente la temperatura massima della caldaia e la temperatura minima del refrigeratore. La disuguaglianza precedente sarà rafforzata se le quantità T_1 e T_2 saranno sostituite con $T_{1\max}$ e $T_{2\min}$. Di conseguenza,

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_{1\max}} - \int \frac{\delta Q_2}{T_{2\min}} \leqslant 0.$$

Di qui

$$\frac{Q_1}{T_{1\max}} - \frac{Q_2}{T_{2\min}} \leqslant 0,$$

dove Q_1 è la quantità di calore totale che la macchina ha ricevuto dalla caldaia durante il ciclo, e Q_2 la quantità di calore totale ceduta al refrigeratore. Scrivendo l'ultima disuguaglianza nella forma

$$-\frac{Q_2}{Q_1} \leqslant -\frac{T_{2\min}}{T_{1\max}},$$

ed aggiungendo una unità ad entrambi i membri, otteniamo

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_{1\max} - T_{2\min}}{T_{1\max}}. \tag{38.6}$$

Questa disuguaglianza definisce il limite superiore di rendimento η delle macchine termiche.

Problema

Dimostrare la disuguaglianza di Clausius per mezzo del postulato di Clausius.

Dimostrazione. Fino alle relazioni (38.2) comprese il ragionamento resta come prima; dopo debbono essere apportate le seguenti modifiche. Poniamo le condizioni supplementari: $Q_2 + Q_2' = \ldots = Q_n + Q_n' = 0$ e $A = Q_0 + (Q_1 + Q_1') + \ldots + (Q_n + Q_n') = 0$, quindi $Q_0 = -(Q_1 + Q_1')$. Questo corrisponde ad un ciclo il cui risultato è:

la sorgente R_0 ha ceduto il calore Q_0;

la sorgente R_1 ha ricevuto il calore $-(Q_1 + Q_1') = Q_0$.

Non sono avvenuti altri cambiamenti. Calcoliamo prima il calore ceduto Q_0. Per $i = 1$ otteniamo dalla (38.1)

$$\frac{Q_{01}}{T_0} = \frac{Q_0 + Q_1}{T_1},$$

e per $i = 2, 3, \ldots, n$

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}.$$

Sommando queste uguaglianze, troviamo

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_0}{T_1} + \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i},$$

e quindi

$$Q_0 = \frac{T_0 T_1}{T_1 - T_0} \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}.$$

Se $T_0 > T_1$, deve essere $Q_0 \geqslant 0$. Se invece $T_0 < T_1$, al contrario $Q_0 \leqslant 0$. Altrimenti avremmo una contraddizione al postulato di Clausius. In entrambi i casi arriviamo alla disuguaglianza (38.4).

§ 39. *Principio del riscaldamento dinamico*

1. Applichiamo la disuguaglianza di Clausius al problema del riscaldamento dei locali. Con i comuni metodi di riscaldamento il calore, prodotto dalla combustione nel focolare, passa direttamente nel locale. Una parte importante del calore prodotto, portata via dai gas di combustione, viene inutilmente consumata per il riscaldamento dell'atmosfera. Ci sono anche

altre perdite che ignoreremo e prenderemo in considerazione un sistema di riscaldamento ideale, in cui tutto il calore prodotto nel focolare è utilizzato per il riscaldamento del locale. W. Thomson ha suggerito un altro schema di riscaldamento, detto *riscaldamento dinamico,* che teoricamente è più vantaggioso di quello ordinario. Benché il riscaldamento dinamico non sia utilizzato per ragioni tecniche, lo studio del suo principio rappresenta un curioso esempio di utilizzazione delle leggi della termodinamica. Inoltre, non è escluso che con l'ulteriore centralizzazione degli impianti di riscaldamento l'idea del riscaldamento dinamico possa trovare anche una sua realizzazione pratica.

2. Il principio di funzionamento del riscaldamento dinamico è il seguente: una parte del calore prodotto nel focolare, viene mandata nel locale da riscaldare. La parte restante è spesa in lavoro da una macchina termica (motore), in cui la sorgente calda è il focolare e la sorgente fredda il locale da riscaldare. Questo lavoro viene utilizzato per far funzionare un impianto frigorifero inserito tra l'ambiente esterno ed il locale. L'impianto frigorifero sottrae calore all'ambiente esterno e lo fornisce al locale.

In tal modo, il locale riceve calore sia dal focolare che dall'esterno. La quantità di calore totale può superare il calore fornito dal focolare con il metodo usuale di riscaldamento, ed in questo consiste il vantaggio del riscaldamento dinamico.

Supponiamo che T_1, T_2 e T_3 siano rispettivamente le temperature del focolare, del locale da riscaldare e dell'ambiente esterno. Ammettiamo che il focolare fornisca al motore il calore Q_1. Una parte Q_2 di questa quantità viene spesa per il riscaldamento del locale. Il motore ha compiuto un lavoro $A = Q_1 - Q_2$. L'impianto frigorifero ha sottratto una quantità di calore Q_3 all'ambiente ed ha fornito al locale una quantità di calore Q_2'. Per farlo è stato prodotto un lavoro $A' = Q_2' - Q_3$. Se entrambe le macchine sono ideali, il lavoro totale del motore è speso per mettere in funzione l'impianto frigorifero. In questo caso ideale $A = A'$, cioè $Q_1 - Q_2 = Q_2' - Q_3$. Nelle macchine reali ci sono perdite per attrito, ecc. In questo caso $A > A'$, cioè $Q_1 - Q_2 > Q_2' - Q_3$. Dunque, si ha sempre $Q_1 - Q_2 \geqslant Q_2' - Q_3$ ossia $Q_3 \geqslant Q_2 + Q_2' - Q_1$.

Il complesso motore-impianto frigorifero può essere considerato come un unico sistema termodinamico che ha eseguito un ciclo. In questo ciclo il sistema ha ricevuto:

il calore Q_1 fornito dal focolare a temperatura T_1;
il calore $-(Q_2 + Q_2')$ fornito dal locale a temperatura T_2;
il calore Q_3 fornito dall'ambiente a temperatura T_3.

In base alla disuguaglianza di Clausius

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2 + Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leqslant 0.$$

Eliminando Q_3 con l'aiuto della disuguaglianza

$$Q_3 \geqslant Q_2 + Q_2' - Q_1,$$

otteniamo

$$(Q_2 + Q_2')\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right) - Q_1\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right) \leqslant 0.$$

Tenendo conto del fatto che $T_1 > T_2 > T_3$, troviamo

$$Q_2 + Q_2' \leqslant \frac{\dfrac{1}{T_3} - \dfrac{1}{T_1}}{\dfrac{1}{T_3} - \dfrac{1}{T_2}} Q_1. \tag{39.1}$$

La quantità $q = Q_2 + Q_2'$ è la quantità di calore che giunge nel locale da riscaldare. Nel caso ideale, in cui tutte le trasformazioni siano quasi-statiche, si ha

$$q = \frac{\dfrac{1}{T_3} - \dfrac{1}{T_1}}{\dfrac{1}{T_3} - \dfrac{1}{T_2}} Q_1. \tag{39.2}$$

Poiché $T_1 > T_2$, si ha $\dfrac{1}{T_3} - \dfrac{1}{T_1} > \dfrac{1}{T_3} - \dfrac{1}{T_2}$ e la formula (39.2) dà $q > Q_1$.

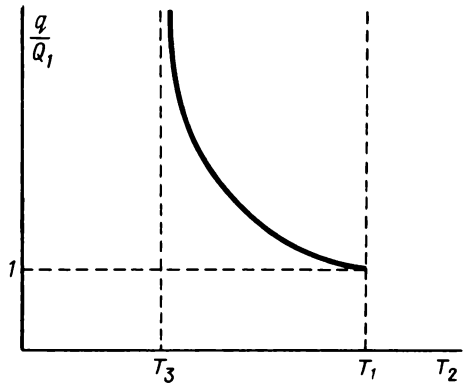

Fig. 29.

Nella fig. 29 è rappresentata la dipendenza della quantità q/Q_1 dalla temperatura del locale T_2, poiché le temperature T_1 della « sorgente calda » e T_2 della « sorgente fredda » sono fisse. Se le trasformazioni non sono

quasi-statiche, il locale riceverà una quantità di calore più piccola; ma anche in questo caso si possono realizzare condizioni tali che q sia maggiore di Q_1, poiché i rendimenti delle macchine termiche non sono soggetti a nessuna limitazione oltre al limite posto dal secondo teorema di Carnot.

3. Il riscaldamento dinamico è un esempio di trasformazione nella quale il calore passa da un corpo più freddo (ambiente) ad uno più caldo (locale da riscaldare). Ma questa trasformazione non contraddice il postulato di Clausius, essendo accompagnata da una compensazione, che consiste nel fatto che il calore è simultaneamente fornito da un corpo caldo (focolare) a un corpo freddo (locale).

Il fatto che, nel riscaldamento dinamico, il locale può ricevere una quantità di calore più grande di quella prodotta nel focolare, a prima vista sembra paradossale. Ma alla base di questo «paradosso» ci sono idee che risalgono alla teoria del flogisto che accettiamo, forse intuitivamente. In realtà non esiste nessuna legge generale di conservazione della quantità di calore, e perciò non ci sono ragioni per l'esistenza del « paradosso » preso in considerazione. È però istruttivo analizzare il principio del riscaldamento dinamico dal punto di vista del concetto di *degradazione dell'energia termica* nelle trasformazioni naturali irreversibili di cui abbiamo parlato nel § 37. Nel metodo usuale di riscaldamento, una quantità di calore Q_1 prodotto dal focolare a temperatura T_1 passa integralmente al locale, ma ad una temperatura più bassa T_2. Questa è *una degradazione (svalutazione) qualitativa del calore.* Nel riscaldamento dinamico, e questo è il suo vantaggio, nel caso ideale in cui tutte le trasformazioni siano quasi-statiche, non esiste tale degradazione. In tutte queste trasformazioni *l'energia si conserva sia in quantità, che in qualità.* Ad esempio, il calore Q_1 a temperatura T_1 è equivalente quantitativamente e qualitativamente alla minore quantità di calore Q_2 a temperatura T_2 ed al lavoro immagazzinato A. Allo stesso modo il calore Q_3 preso al refrigeratore a temperatura T_3 è interamente equivalente alla somma di una quantità minore di calore Q_2' alla temperatura del locale T_2 e del lavoro immagazzinato A. Il primo principio della termodinamica richiede che sia verificata l'uguaglianza $Q_3 - Q_2' = A$ ma non pone nessuna restrizione alla quantità Q_2'. Le restrizioni vengono imposte dal secondo principio della termodinamica che nel caso di trasformazioni quasi-statiche richiede che

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2'}{T_2},$$

e, di conseguenza,

$$Q_2' = \frac{A}{\dfrac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Quando $T_2 \to T_3$, $Q_2' \to \infty$.

§ 40. *Uguaglianza di Clausius. Entropia*

1. Supponiamo che il sistema percorra un ciclo in modo *quasi-statico*. La disuguaglianza di Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0 \tag{40.1}$$

è valida anche per questo ciclo di trasformazioni, ma ora T può essere posta uguale alla temperatura del *sistema stesso* e non a quella dell'ambiente, perché entrambe le temperature sono uguali.

Ogni trasformazione quasi-statica è reversibile in senso stretto. Essa può svolgersi in senso inverso e per questa trasformazione è ancora valida la disuguaglianza di Clausius: $\oint \frac{\delta' Q}{T} \leqslant 0$, dove $\delta' Q$ significa le quantità di calore elementari che il sistema riceve nei singoli tratti di questo processo. Poiché, in questo caso, il sistema percorre gli stessi stati d'equilibrio come nella trasformazione diretta, $\delta' Q = -\delta Q$, e quindi $\oint \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0$. Questa relazione s'identifica con la (40.1) solo se si prende il segno d'uguaglianza. Dunque, *per una trasformazione quasi-statica la disuguaglianza di Clausius diventa un'uguaglianza*

$$\oint_{\text{qu.st.}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{40.2}$$

Su quest'uguaglianza, in termodinamica, è basata la nozione fondamentale di *entropia*.

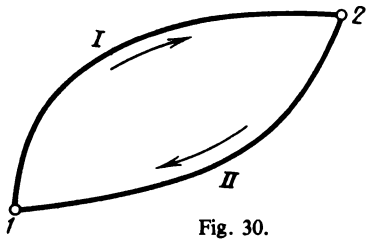

Fig. 30.

2. Supponiamo che il sistema possa passare dallo stato iniziale *1* (fig. 30) a quello finale *2* mediante parecchi metodi, ognuno dei quali sia una trasformazione quasi-statica. Consideriamo due di tali trasformazioni, I e II. Queste trasformazioni si possono unire in un ciclo quasi-statico *1*I2II*1*. Applichiamo ad esso l'uguaglianza di Clausius

$$\int_{1\mathrm{I}2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2\mathrm{II}1} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

da cui

$$\int_{I12} \frac{\delta Q}{T} - \int_{III2} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

ovvero, in definitiva,

$$\int_{I12} \frac{\delta Q}{T} = \int_{III2} \frac{\delta Q}{T}. \tag{40.3}$$

La quantità di calore, ricevuta dal sistema, divisa per la temperatura assoluta T alla quale è stato ricevuto questo calore, è detta a volte *quantità di calore ridotta.* La quantità $\delta Q/T$ è la quantità di calore ridotta elementare ricevuta in una trasformazione infinitesima, e l'integrale $\int \frac{\delta Q}{T}$ può essere chiamato quantità di calore ridotta ricevuta in una trasformazione finita. Utilizzando questa terminologia, l'uguaglianza di Clausius (40.3) può essere enunciata come segue: *la quantità di calore ridotta, ricevuta dal sistema in un ciclo di trasformazioni quasi-statico, è nulla.* Si può dare un altro enunciato equivalente a quello precedente, *la quantità di calore ridotta ricevuta da un sistema in modo quasi-statico, non dipende dal percorso compiuto, ma dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema.* Questo importante risultato permette di introdurre una nuova funzione di stato, detta entropia.

L'entropia di un sistema è una funzione di stato definita a meno di una costante arbitraria. Per definizione, la differenza di entropie tra due stati d'equilibrio 1 e 2 è uguale alla quantità di calore ridotta che è necessario fornire al sistema per farlo passare dallo stato 1 a quello 2 seguendo un percorso quasi-statico arbitrario. Quindi, se le entropie degli stati *1* e *2* sono rappresentate da S_1 e S_2, allora per definizione

$$S_2 - S_1 = \int_{1-2} \frac{\delta Q}{T}. \tag{40.4}$$

Non è importante il valore della costante arbitraria a meno della quale è definita l'entropia. Qui la situazione è la stessa che nel caso della definizione dell'energia. Ha significato fisico non l'entropia stessa, ma solo la *differenza di entropia.* Convenzionalmente l'entropia di un sistema in uno stato determinato può essere considerata nulla. Allora sarà definito anche il valore della costante arbitraria nell'espressione per l'entropia.

3. Dunque, per definizione

$$S = \int_{\text{qu.st.}} \frac{\delta Q}{T}, \tag{40.5}$$

dove l'integrale è esteso ad una trasformazione quasi-statica qualunque che assicura il passaggio del sistema allo stato che interessa da uno stato con-

venzionalmente scelto come iniziale. Il differenziale della funzione S è

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{qu.st.}}. \tag{40.6}$$

Come è stato già molte volte sottolineato, la quantità δQ non è il differenziale di una funzione qualunque. Ma la formula (40.6) dimostra che *se δQ è la quantità di calore elementare ricevuta dal sistema in modo quasi-statico, il rapporto $\frac{\delta Q}{T}$ diventa il differenziale esatto della funzione di stato cioè dell'entropia.*

4. A titolo d'esempio calcoliamo l'entropia S di una mole di gas perfetto. Per ogni trasformazione quasi-statica infinitesima di un gas perfetto si può scrivere

$$\delta Q = C_V dT + P\,dV = C_V(T)\,dT + RT\frac{dV}{V}.$$

Di qui

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V(T)\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V},$$

$$S = \int C_V(T)\frac{dT}{T} + R\ln V.$$

Se il calore specifico C_V non dipende dalla temperatura, allora è facile calcolare l'integrale e si ottiene

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{cost}. \tag{40.7}$$

Se il gas contiene ν moli, si ha

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{cost}.$$

È però necessario tener presente che quest'espressione è stata ottenuta nell'ipotesi che il numero di molecole del gas resti costante. Pertanto *la costante additiva dell'espressione per l'entropia può dipendere dal numero di particelle contenute nel gas.* Questa costante dev'essere determinata in modo che l'entropia S sia proporzionale al numero di particelle di gas o, il che è lo stesso, al numero ν di moli. Con questa condizione è valida l'espressione

$$S = \nu\left(C_V \ln T + R\ln\frac{V}{\nu} + \text{cost}\right), \tag{40.8}$$

ossia

$$S = \frac{N}{N_{\text{Av}}}\left(C_V \ln T + R\ln\frac{V}{N} + \text{cost}\right). \tag{40.9}$$

In entrambe le espressioni la costante additiva tra parentesi non dipende più dal numero di particelle di gas. Le formule (40.8) e (40.9) sono applicabili ai gas perfetti contenenti un numero di particelle costante, o anche variabile.

5. Se la trasformazione quasi-statica è adiabatica, si ha $\delta Q = 0$ e, di conseguenza, $dS = 0$, $S = \text{cost.}$ Dunque, ogni trasformazione adiabatica quasi-statica è un processo che si svolge ad entropia costante. Perciò essa può anche essere detta trasformazione (o processo) *isoentropica.*

Problemi

1. Dimostrare che per ogni sostanza la curva politropica può intersecare l'isoterma in un solo punto.

Dimostrazione. Ammettendo il contrario, supponiamo che A e B siano due punti vicini in cui la curva politropica intersechi l'isoterma (fig. 31). Applichiamo al ciclo $ACBDA$ l'uguaglianza di Clausius. Lungo la politropica ADB, la capacità termica C è costante e perciò

$$\int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = C \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = 0.$$

(L'integrale si annulla perché $T_A = T_B$, dato che i punti A e B si trovano sull'isoterma.) Lungo l'isoterma ACB si ha

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}.$$

Dunque, l'uguaglianza di Clausius si riduce a $Q = 0$, dove Q è il calore ricevuto dal sistema. Ma per un ciclo $Q = A$. Quindi, l'area del ciclo $ACBDA$ è nulla: questo risultato è possibile se e solo se le due curve si tagliano in un punto compreso tra A e B. Ciò contraddice l'ipotesi che A e B sono punti vicini d'intersezione della curva politropica con l'isoterma.

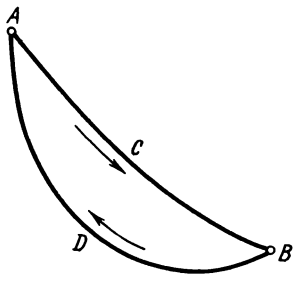

Fig. 31.

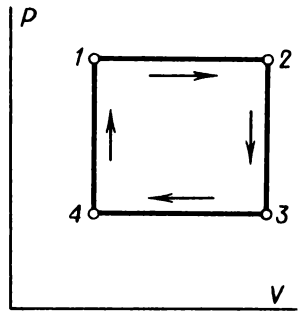

Fig. 32.

2. Dimostrare che per una sostanza qualsiasi la curva adiabatica può intersecare l'isoterma in un solo punto.

3. Supponiamo che un ciclo consista di due trasformazioni a volume costante (isocore) e di due trasformazioni a pressione costante (isobare) (fig. 32). Dimostrare che per qualsiasi sostanza i cui calori specifici C_V e C_P sono costanti, le temperature T_1, T_2, T_3 e T_4 sono legate dalla relazione $T_1T_3 = T_2T_4$.

Soluzione. Applicando al ciclo considerato l'uguaglianza di Clausius, otteniamo

$$(C_P - C_V)\ln\frac{T_2T_4}{T_1T_3} = 0,$$

da cui segue la relazione richiesta, perché $C_P - C_V \neq 0$.

4. Supponiamo che un ciclo sia costituito dall'isobara *12*, isocora *23* ed adiabatica *31* (fig. 33). Dimostrare che per una sostanza qualunque, avente calori specifici C_V e C_P costanti, le temperature T_1, T_2 e T_3 sono legate dalla relazione

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma},$$

dove $\gamma = C_P/C_V$.

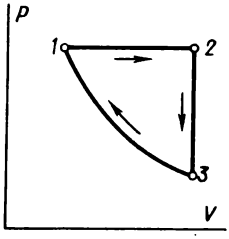

Fig. 33.

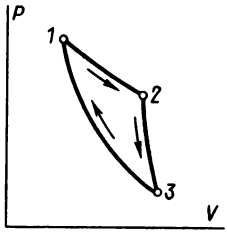

Fig. 34.

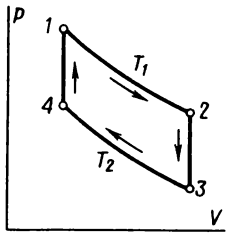

Fig. 35.

5. Calcolare il lavoro che può fornire una qualsiasi sostanza percorrente un ciclo costituito dall'isoterma *12*, la curva politropica *23* e l'adiabatica *31* (fig. 34), sapendo che lungo la curva politropica *23* la sua capacità termica è C, e le temperature lungo l'isoterma *12* ed allo stato *3* sono rispettivamente uguali a T_1 e T_3.

Risposta. $A = C\left[T_1\ln\frac{T_1}{T_3} - (T_1 - T_3)\right]$.

6. Supponiamo che un ciclo sia composto di due isoterme *12* e *34* a temperatura T_1 e T_2 e di due isocore *23* e *41* (fig. 35). Lungo l'isoterma di temperatura T_1 è stato ricevuto il calore Q_1. Calcolare il lavoro prodotto durante il ciclo, se il calore specifico C_V del fluido motore dipende solo dalla sua temperatura e non dal volume.

Risposta. $A = \frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1$.

7. Un sistema termodinamico arbitrario passa, in modo quasi-statico, dallo stato d'equilibrio *1* a quello *2* mediante due metodi.

Nel primo metodo il sistema è adiabaticamente raffreddato fino alla temperatura T_0, poi riceve isotermicamente calore e, finalmente, passa adiabaticamente allo stato *2*. Nel secondo metodo il passaggio è realizzato attraverso un cammino arbitrario, ma in modo che su ogni tratto di questo cammino il sistema riceva calore, e la sua temperatura resti sempre superiore a T_0. Dimostrare che il primo metodo per far passare il sistema dallo stato *1* a quello *2* richiede un minor consumo di calore.

Soluzione. Supponiamo che *1342* raffiguri schematicamente il primo passaggio e *152* il secondo passaggio (fig. 36). Applicando ad essi l'uguaglianza di Clausius e tenendo conto che

lungo le adiabatiche *13* e *42* il sistema non riceve alcun calore, scriveremo

$$\int_{152} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1342} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0},$$

dove Q_0 è il calore ricevuto lungo l'isoterma *34*. Per convenzione, $T > T_0$ e $\delta Q > 0$, e pertanto

$$\int_{152} \frac{\delta Q}{T} < \int_{152} \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0},$$

dove Q è il calore ricevuto lungo il percorso *152*. Combinando l'ultima disuguaglianza con quella precedente, otteniamo $Q > Q_0$.

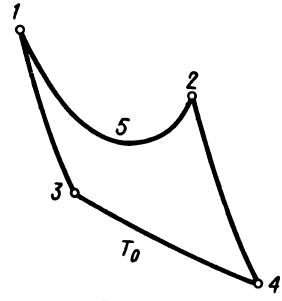

Fig. 36.

8. Dimostrare che la differenza di entropie di un sistema negli stati *2* e *1* (a condizione che $S_2 > S_1$) può essere definita come la più piccola quantità di calore necessaria al sistema per farlo passare in modo quasi-statico dallo stato *1* a quello *2* ed inoltre, in modo che nel passaggio la temperatura del sistema non s'abbassi più di un kelvin.

9. Dimostrare che se in tutti i punti di un'isoterma il coefficiente di dilatazione termica è nullo, questa isoterma coincide con l'adiabatica.

Soluzione. Supponiamo che in tutti i punti dell'isoterma $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$. Allora dalla (8.3) segue che $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$. Tenendo conto della (34.2), lungo l'isoterma si ha

$$dU = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV = -PdV,$$

e perciò $\delta Q = dU + PdV = 0$. Quindi, l'isoterma deve coincidere con l'adiabatica in tutti i punti.

10. Utilizziamo come sorgente fredda di un ciclo di Carnot acqua a 4° C. Essendo il coefficiente di dilatazione termica nullo a questa temperatura, per la realizzazione del ciclo di Carnot non è necessario fornire calore alla sorgente fredda (si veda il problema precedente), cioè il rendimento del ciclo è uguale a 1. Trovare l'errore in questo ragionamento.

Risposta. 1) Se il coefficiente di dilatazione termica s'annullasse lungo tutta l'isoterma, essa coinciderebbe con l'adiabatica ed il ciclo di Carnot tra una sorgente a 4° C ed una a temperatura differente sarebbe irrealizzabile. 2) In realtà per l'acqua il coefficiente di dilatazione termica s'annulla solo in un punto dell'isoterma.

§ 41. *Legge dell'aumento di entropia*

1. Supponiamo che un sistema passi da uno stato d'equilibrio *1* a quello *2* (fig. 37) mediante una trasformazione irreversibile (nella figura è rappresentata con la linea punteggiata *I*). Facciamo ritornare il sistema dallo stato *2* a quello iniziale *1* in modo quasi-statico lungo un percorso *II* qualsiasi. In base alla disuguaglianza di Clausius si può scrivere

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{I} \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0.$$

Essendo la trasformazione *II* quasi-statica, si ha

$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2.$$

Perciò la disuguaglianza di Clausius assume la seguente forma:

$$S_2 - S_1 \geqslant \int_{1-2} \frac{\delta Q}{T}, \tag{41.1}$$

dove T è la temperatura dell'ambiente circostante che fornisce il calore δQ al sistema.

Se il sistema è adiabaticamente isolato, $\delta Q = 0$ e l'integrale della (41.1) si annulla. Si ha allora

$$S_2 \geqslant S_1. \tag{41.2}$$

Quindi, *l'entropia di un sistema adiabaticamente isolato non può decrescere; essa aumenta o resta costante.* Questa è la *legge dell'aumento di entropia.* Se $S_2 > S_1$, un sistema adiabaticamente isolato non può passare dallo

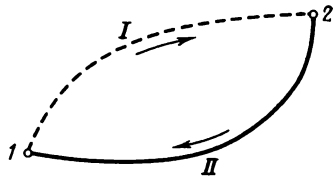

Fig. 37.

stato *2* a quello *1*, perché questo passaggio sarebbe accompagnato da una diminuzione di entropia. Al contrario, un passaggio adiabatico del sistema dallo stato *1* a entropia minore allo stato *2* a entropia maggiore non contraddice il secondo principio della termodinamica e in questa direzione esso è possibile. Quindi, il secondo principio permette di prevedere la *direzione delle trasformazioni* che avvengono in natura.

2. A titolo d'esempio consideriamo la seguente situazione. Supponiamo che una mole di gas perfetto sia contenuta in un cilindro a pareti adiabatiche rigide (fig. 38). Il cilindro è diviso in due scomparti da una parete rigida AB. Inizialmente il gas occupa uno di questi scomparti di volume V_1. Nel secondo scomparto viene fatto il vuoto. Poi la parete interna viene rimossa, oppure in essa viene praticato un foro. Il gas si espande nel secondo

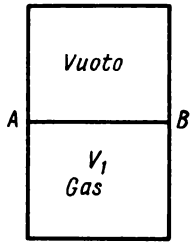

Fig. 38.

scomparto fino a che la pressione e la temperatura saranno uguali in entrambi gli scomparti. Questa trasformazione è reversibile? Per rispondere calcoliamo la variazione di entropia del gas. In conseguenza della trasformazione descritta l'energia interna del gas non varia perché esso è contenuto nell'involucro adiabatico rigido. Non varia neanche la temperatura del gas perché essa è univocamente definita dalla sua energia interna (legge di Joule). Indichiamo con T la temperatura del gas all'inizio ed alla fine della trasformazione, con V_1 il volume iniziale e con V_2 il volume finale del gas. Per calcolare la variazione di entropia del gas, è necessario farlo passare dallo stato iniziale a quello finale mediante una trasformazione *quasistatica*. Ciò può essere realizzato mettendo il gas in contatto termico con una sorgente calda avente la temperatura T. Diminuendo in modo infinitamente lento la pressione sul gas, si può farlo passare isotermicamente allo stato finale il cui volume è V_2. Con questo il gas riceverà calore dalla sorgente calda e lo trasformerà in un lavoro equivalente.

Per una trasformazione isoterma

$$\delta Q = P\,dV = RT\frac{dV}{V}, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = R\frac{dV}{V}.$$

Di qui

$$S_2 - S_1 = R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = R\ln\frac{V_2}{V_1} > 0.$$

L'entropia è aumentata, quindi la dilatazione adiabatica di un gas nel vuoto è una trasformazione irreversibile.

Prestiamo attenzione al seguente errore banale, ma abbastanza diffuso. Si dice che, nell'esempio considerato, non vi è apporto di calore, cioè $\delta Q = 0$, e pertanto anche $dS = \delta Q/T = 0$. Si conclude che $S =$ costante, cioè l'entropia negli stati iniziale e finale è la stessa. L'errore sta nel fatto che non si può utilizzare l'uguaglianza $dS = \delta Q/T$: quest'uguaglianza vale *solo per trasformazioni quasi-statiche,* e non è applicabile a trasformazioni di non equilibrio. Dalla definizione stessa di entropia, l'integrale (40.5), può essere calcolato per una qualsiasi trasformazione a condizione che essa evolva in maniera *quasi-statica* dallo stato iniziale a quello finale.

§ 42. *Generalizzazione della nozione d'entropia agli stati di non equilibrio*

1. La nozione d'entropia, per il modo in cui è stata definita, si applica solo a stati d'equilibrio. Ma essa può anche essere generalizzata a stati fuori equilibrio. Consideriamo per questa generalizzazione un sistema che non sia in equilibrio e supponiamo di suddividerlo mentalmente in singoli sottosistemi macroscopici, ciascuno dei quali sia praticamente in equilibrio, di modo che il loro stato interno possa essere definito da due parametri, per esempio T e P. In generale si ammette che i sottosistemi possono eseguire moti macroscopici. I parametri caratterizzanti lo stato interno dei sottosistemi e il loro moto macroscopico, possono senza discontinuità mutare da un sottosistema ad un altro. In questo caso si dice che ha luogo *un equilibrio termodinamico locale.* A titolo d'esempio si può citare il moto macroscopico di un liquido o un gas così come viene studiato in idrodinamica e in aerodinamica. Si può definire l'entropia S_i di ogni sottosistema nel senso in cui questa nozione è stata introdotta nel paragrafo precedente. Allora l'entropia di tutto il sistema può essere definita come la somma dell'entropia di ogni singolo sottosistema:

$$S = \sum S_i. \tag{42.1}$$

I sottosistemi macroscopici, in cui è mentalmente suddiviso tutto il sistema, debbono essere scelti tanto piccoli che la somma (42.1) non cambi per ulteriore suddivisione del sistema. Non affermiamo che ciò può sempre essere fatto, ma sottolineiamo soltanto che la nostra generalizzazione della nozione d'entropia concerne per il momento solo i casi in cui ciò è realizzabile.

2. Per questa generalizzazione vale il teorema dell'aumento di entropia. Per dimostrarlo, consideriamo prima un sistema adiabaticamente isolato messo in un involucro rigido e composto di n sistemi semplici con temperature $T_1, T_2, T_3, \ldots, T_n$. Supponiamo dapprima che tutti i sistemi semplici si trovino a riposo, non reagiscano e non si mescolino tra loro (ad esempio, in conseguenza della diffusione); tra loro può aver luogo solo lo scambio di

calore. Se δQ_i è la quantità di calore elementare assorbito dall'i-esimo sistema semplice, allora, come è stato mostrato nel § 16, si ha

$$\sum_{i=1}^{n} \delta Q_i = 0. \tag{42.2}$$

A causa dello scambio di calore il sistema, essendo isolato, tende ad uno stato d'equilibrio completamente determinato. Per i sistemi che si riscaldano le quantità di calore δQ_i sono positive, per quelli che vengono raffreddati, le quantità δQ_i sono negative. In base alla disuguaglianza di Clausius per l'i-esimo sistema semplice si può scrivere

$$\Delta S_i \geqslant \int \frac{\delta Q_i}{T_i},$$

e, quindi, per il sistema intero si ha

$$\Delta S \geqslant \int \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i}. \tag{42.3}$$

Raggruppiamo tutti i sottosistemi in due classi: la prima, contenente gli elementi più caldi, (numerati da 1 a m) indicata con I, per la quale le quantità δQ_i sono negative, e la classe II, i cui elementi sono più freddi, (numerati da $m + 1$ a n) per la quale le quantità δQ_i sono positive. Scriviamo la disuguaglianza (42.3) nella forma

$$\Delta S \geqslant \int \left(\sum_{i=1}^{m} \frac{\delta Q_i}{T_i} + \sum_{i=m+1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} \right).$$

La prima somma è negativa e la seconda positiva. Si può evidentemente presentare queste somme nella forma

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_{\mathrm{I}}} \sum_{i=1}^{m} \delta Q_i = \frac{\delta Q_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{I}}},$$

$$\sum_{i=m+1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_{\mathrm{II}}} \sum_{i=m+1}^{n} \delta Q_i = \frac{\delta Q_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}}}.$$

Qui δQ_{I} è la quantità di calore totale ricevuto in una trasformazione elementare dal primo gruppo di sottosistemi, e δQ_{II} dal secondo gruppo; T_{I} e T_{II} sono le tempeature medie di questi gruppi. È evidente che $T_{\mathrm{I}} > T_{\mathrm{II}}$ ed inoltre $\delta Q_{\mathrm{I}} + \delta Q_{\mathrm{II}} = 0$, $\delta Q_{\mathrm{I}} < 0$. Le ultime due disuguaglianze esprimono il fatto che durante lo scambio di calore il corpo più caldo si raffredda e quello meno caldo si riscalda. Questo fatto è un corollario del postulato di

Clausius che esprime il secondo principio della termodinamica. Quindi

$$\Delta S \geqslant \int \left(\frac{\delta Q_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{I}}} + \frac{Q_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}}} \right) = \int \left(\frac{1}{T_{\mathrm{II}}} - \frac{1}{T_{\mathrm{I}}} \right) \delta Q_{\mathrm{II}} > 0,$$

cioè in conseguenza dello scambio di calore l'entropia del sistema intero aumenta.

3. Supponiamo ora che i sottosistemi non solo si scambino calore, ma compiano anche moti macroscopici. Se il sistema è isolato, allora il moto macroscopico dopo un certo tempo cesserà per la presenza dell'attrito interno e la sua energia cinetica si trasformerà in calore. La disuguaglianza (42.3) resta valida anche in questo caso, ma poiché tutte le quantità δQ_i aumenteranno, aumenterà anche la quantità a secondo membro, perciò la disuguaglianza $\Delta S \geqslant 0$ si rafforzerà.

4. Supponiamo ora che l'involucro adiabatico, contenente il sistema, anziché rigido sia elastico. Allora durante le dilatazioni e compressioni il sistema compie un lavoro meccanico ed in esso apparirà un moto macroscopico. Il moto , di per se stesso, non influenza direttamente l'entropia del sistema, poiché esso non è accompagnato da calore, fornito o ceduto dal sistema. La sua influenza è indiretta e si manifesta quando l'energia cinetica del moto si trasforma in calore. Questa trasformazione, come abbiamo visto, conduce solo ad un aumento di entropia. Pertanto non è necessario che l'involucro sia rigido ma è sufficiente che esso isoli adiabaticamente il sistema.

5. Non tratteremo il caso generale in cui nel sistema hanno luogo reazioni chimiche o processi di mescolamento. Il caso particolare di una miscela di due gas sarà considerato nel paragrafo seguente, mentre qui ci limiteremo alla seguente osservazione. La dimostrazione della disuguaglianza (41.2) è stata fatta in modo generale per tutte le trasformazioni che si svolgono nel sistema, con la sola condizione che gli stati iniziale e finale del sistema debbono essere stati d'equilibrio. È naturale aspettarsi che l'aumento di entropia in una trasformazione di non equilibrio, che fa passare il sistema dallo stato d'equilibrio *1* a quello *2*, debba crescere in modo monotono. In questo caso la disuguaglianza (41.2) deve essere verificata anche per tutti gli stati di non equilibrio *1* e *2*, dei quali il primo precede il secondo. Per dimostrarlo, è sufficiente considerare gli stati *1* e *2* come stati di non equilibrio intermedi in una trasformazione adiabatica che fa passare un sistema da uno stato d'equilibrio *3* ad uno stato d'equilibrio *4*.

6. Se lo stato del sistema non consente la suddivisione in parti macroscopiche, che si trovino ciascuna in equilibrio termodinamico locale, la generalizzazione della nozione d'entropia cessa d'essere valida. La fisica statistica tuttavia permette di estendere la nozione d'entropia e la legge del suo aumento anche a questi stati (si veda § 80).

7. Clausius, considerando tutto l'Universo come un sistema chiuso, ha sintetizzato l'idea del secondo principio con l'enunciato: « L'entropia

dell'Universo tende ad un massimo ». Quando questo massimo sarà raggiunto, nell'Universo cesseranno tutte le trasformazioni. Infatti, poiché ogni trasformazione implica un aumento di entropia e l'entropia ha già raggiunto il suo valore limite, nessuna trasformazione può aver luogo. Quindi, secondo Clausius, l'Universo dovrà arrivare ad uno stato d'equilibrio assoluto che esclude ogni possibilità di trasformazione ulteriore. Tale stato fu definito *morte termica dell'Universo.* A dire il vero, per giungere a questa conclusione non sono necessarie la nozione d'entropia e la legge del suo aumento. Infatti, a questa conclusione si arriva molto semplicemente estendendo il principio generale della termodinamica a tutto l'Universo. Però, sia il principio generale della termodinamica, che la legge dell'aumento dell'entropia sono stati ottenuti mediante generalizzazione di fatti sperimentali concernenti *sistemi limitati.* L'estensione di questi fatti a tutto l'Universo è un'estrapolazione ingiustificata. L'Universo nel suo insieme può evolvere in modo continuo e monotono non raggiungendo mai uno stato d'equilibrio termodinamico. Tale possibilità è ammessa, ad esempio, dalla teoria generale della relatività: grazie all'esistenza dei campi gravitazionali, sistemi cosmologici giganteschi possono ininterrottamente evolvere nella direzione dell'aumento di entropia senza raggiungere mai il massimo, poiché uno stato ad entropia massima non esiste. Un'altra critica del concetto di morte termica dell'Universo è stata fatta da Boltzmann (si veda § 80, p. 6).

§ 43. *Aumento di entropia nella diffusione dei gas. Paradosso di Gibbs*

1. Supponiamo che due gas perfetti *1* e *2* siano contenuti in un recipiente chiuso a pareti adiabatiche rigide; il volume V è quindi costante. Nell'istante iniziale i gas sono separati da una parete impermeabile ed hanno la stessa temperatura T. Poi la parete di separazione viene tolta ed i gas diffondono uno nell'altro con una trasformazione irreversibile di miscela. A conclusione di questa trasformazione, il sistema giunge ad uno stato d'equilibrio in cui i gas sono uniformemente mescolati. La temperatura dello stato finale sarà la stessa dello stato iniziale, essendo il sistema isolato ed i gas perfetti. Quale sarà l'entropia del sistema dopo che i gas si sono mescolati?

Dalla definizione termodinamica di entropia, il problema si riduce al calcolo dell'integrale $\int \frac{\delta Q}{T}$ per una trasformazione che fa passare il sistema da uno stato iniziale ad uno finale. La trasformazione può essere qualsiasi, ma deve essere quasi-statica. La trasformazione di miscela che avviene realmente dopo l'eliminazione della parete divisoria non è quasi-statica.

In teoria è possibile mescolare i gas in modo quasi-statico, a condizione che non siano identici. Ad esempio, questo procedimento viene eseguito come segue.

Supponiamo che la parete, che separa i gas allo stato iniziale, sia composta di due pareti semipermeabili ideali *a* e *b* unite (fig. 39). La parete *a* è perfettamente permeabile al gas *1*, ma è assolutamente impermeabile al gas *2*. Al contrario, la parete *b* è permeabile al gas *2* e impermeabile al gas *1*. Pareti semipermeabili ideali in realtà non esistono, ma si può ammetterne l'esistenza in esperimenti ideali [1].

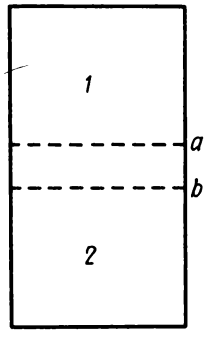

Fig. 39.

La parete doppia, composta dalle pareti semipermeabili *a* e *b* è, evidentemente, impermeabile per entrambi i gas *1* e *2*. Eliminando l'isolamento adiabatico del sistema, lo portiamo a contatto termico con un termostato a temperatura T. Poi, spostando la parete *b*, facciamo dilatare in modo quasi-statico il gas *1* dal volume iniziale V_1 a quello finale V. In questa dilatazione il gas *1* compie un lavoro e quindi è necessario fornirgli calore per mantenere la sua temperatura costante. L'incremento di entropia del gas *1* è calcolato mediante la formula (40.7). Poiché la temperatura resta costante, questo incremento è uguale a

$$\Delta_1 S = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1},$$

dove ν_1 è il numero di moli del primo gas. Lo stato del gas *2* in questo caso non varia. Spostiamo ora allo stesso modo la parete semipermeabile *a*, per permettere al gas *2* di riempire in modo quasi-statico tutto il volume del recipiente. Lo stato del gas *1* non varia con questo, e l'entropia del gas *2* rice-

[1] Per l'idrogeno la migliore approssimazione conosciuta di parete semipermeabile ideale è la foglia di palladio calda che lascia passare solo questo gas.

verà un incremento

$$\Delta_2 S = \nu_2 \; R \ln \frac{V}{V_2},$$

dove ν_2 è il numero di moli del gas *2* e V_2 il suo volume iniziale. Di conseguenza il sistema acquisterà lo stesso stato finale a cui giunge la trasformazione reale di miscela descritta sopra. L'incremento di entropia dell'intero sistema è uguale a

$$\Delta S = R \left(\nu_1 \ln \frac{V}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V}{V_2} \right). \tag{43.1}$$

Quest'incremento è positivo essendo $V_1 < V$ e $V_2 < V$. L'entropia è aumentata il che dimostra che far mescolare i gas in un involucro adiabatico, come descritto in questo paragrafo è un processo irreversibile.

2. La formula (43.1) porta ad una conclusione paradossale detta *paradosso di Gibbs* (1839-1903). Supponiamo che i gas *1* e *2* siano identici. Allora, secondo la formula (43.1), l'aumento di entropia ΔS deve sussistere anche in questo caso. Ad esempio, se una parete divide in due parti uguali ν moli di uno stesso gas, si ha $\nu_1 = \nu_2 = 1/2\nu$, $V_1 = V_2 = 1/2\, V$ e la formula (43.1) dà

$$\Delta S = \nu R \ln 2.$$

Però lo stato finale non è macroscopicamente distinguibile da quello iniziale. L'entropia è aumentata, ma lo stato del sistema non è variato: questo è il paradosso di Gibbs.

Per comprendere il paradosso di Gibbs è essenziale osservare che la formula (43.1) è stata dimostrata solo per il caso in cui i gas *1* e *2* mescolati sono *sostanzialmente differenti*. I nostri ragionamenti sono inapplicabili per un solo gas. Le pareti semipermeabili per il gas *1* hanno le stesse proprietà per il gas *2* identico al primo. In linea di principio è irrealizzabile una miscela di due gas identici nel modo quasi-statico descritto sopra.

Per i gas identici $\Delta S = 0$, e la formula (43.1) non è valida. Ma questa formula può essere sempre utilizzata se gli atomi o le molecole dei gas mescolati sono differenti, anche se questa differenza è infinitesima. Teoricamente è ammissibile un caso limite in cui le proprietà degli atomi di un gas s'avvicinano illimitatamente a quelle degli atomi di un altro gas. L'aumento dell'entropia dovrebbe essere osservabile anche in questo caso. Einstein (1879-1955) osservava in questo una certa difficoltà interna alla descrizione classica dei fenomeni naturali. Tale difficoltà non esiste nella fisica quantistica dove gli stati dei sistemi fisici sono discreti. In particolare, poiché il numero di atomi differenti è finito, è irrealizzabile un passaggio al limite in cui le proprietà di un atomo si avvicinano indefinitamente a quelle di un altro atomo.

§ 44. *Differenti interpretazioni del secondo principio della termodinamica*

Il termine « secondo principio della termodinamica » è impiegato in fisica da più di cento anni, ma fino ad oggi i diversi autori lo interpretano in modo differente. Benché questo problema sia di carattere puramente terminologico, vale la pena di esaminarlo brevemente.

Quegli autori, che intendono per secondo principio il postulato fondamentale, e cioè il postulato di Thomson-Planck, di Clausius o enunciati equivalenti, soddisfano meglio la logica del problema.

Altri riconducono il contenuto del secondo principio della termodinamica a due proposizioni che sono corollari del postulato fondamentale: 1) l'esistenza dell'entropia S come funzione di stato del sistema; 2) la legge dell'aumento di entropia. Queste due proposizioni, come ha per la prima volta osservato T.A. Afanasieva-Erenfest (1876-1964), sono logicamente indipendenti l'una dall'altra. Infatti, l'esistenza della funzione S è assolutamente indipendente dall'irreversibilità delle trasformazioni naturali riflessa nell'enunciato del postulato fondamentale. Si potrebbe infatti dimostrare l'esistenza dell'entropia S basandosi su di un postulato opposto, ad esempio: « È irrealizzabile un ciclo il cui unico risultato sia il riscaldamento della sorgente calda a spese di un lavoro meccanico ». La dimostrazione dell'aumento di entropia è, invece, basata proprio sul postulato fondamentale e non sull'affermazione inversa. Se fosse valida l'affermazione inversa, l'entropia di un sistema adiabaticamente isolato non aumenterebbe, ma diminuirebbe.

Ed infine, molti autori, seguendo l'esempio di Afanasieva-Erenfest, intendono come secondo principio della termodinamica solo un corollario del postulato fondamentale, e cioè l'esistenza dell'entropia come funzione di stato del sistema. Quest'interpretazione si basa sull'osservazione che tutte le relazioni di uguaglianza, dedotte dal secondo principio della termodinamica, utilizzano solo una proprietà d'entropia: il suo incremento infinitesimo è sempre un differenziale esatto.

§ 45. *Funzioni termodinamiche*

1. Insieme con l'entropia si possono utilizzare molte altre funzioni di stato legate ad essa. Consideriamo le più importanti di queste funzioni.

Per una qualsiasi trasformazione quasi-statica, si ha $\delta Q = TdS$; l'equazione del primo principio

$$\delta Q = dU + P\,dV \tag{45.1}$$

può essere quindi espressa nel seguente modo:

$$dU = T\,dS - P\,dV. \tag{45.2}$$

Se si introduce l'entalpia $I = U + PV$, si può eliminare U ottenendo

$$dI = T\,dS + V\,dP. \tag{45.3}$$

Poiché $TdS = \delta Q$, in una trasformazione isobara $dI = \delta Q$. Questo dimostra che *l'entalpia è una funzione di stato che, in una trasformazione quasi-statica a pressione costante, aumenta di una quantità pari al calore Q ricevuto dal sistema.* Per questa ragione l'entalpia è anche detta *funzione termica* o *contenuto termico.*

Due funzioni di stato assumono particolare importanza: *energia libera* Ψ, introdotta da Helmholtz, e *potenziale di Gibbs* Φ. Queste funzioni sono definite da

$$\Psi = U - TS, \tag{45.4}$$

$$\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV. \tag{45.5}$$

Differenziando otteniamo

$$d\Psi = -S\,dT - P\,dV, \tag{45.6}$$

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP. \tag{45.7}$$

Nel caso di una trasformazione isoterma $dT = 0$, e pertanto $d\Psi = -PdV = -\delta A$. Di qui $A = \Psi_1 - \Psi_2$. Quindi, *l'energia libera è una funzione di stato la cui diminuzione nel corso di una trasformazione isoterma quasi-statica rappresenta il lavoro compiuto dal sistema.*

Le relazioni (45.2), (45.3), (45.6) e (45.7) suggeriscono l'idea di considerare l'energia interna U come funzione delle variabili indipendenti S e V, l'entalpia I come funzione di S e P, l'energia libera Ψ come funzione di T e V, ed il potenziale di Gibbs Φ come funzione di T e P:

$$\begin{aligned} U &= U(S, V), \\ I &= I(S, P), \\ \Psi &= \Psi(T, V), \\ \Phi &= \Phi(T, P). \end{aligned} \tag{45.8}$$

Queste relazioni, dette *equazioni di stato canoniche delle sostanze*, sono state introdotte in modo sistematico da Gibbs. Gibbs ha messo in evidenza che ciascuna equazione di stato canonica fornisce più informazioni sulle proprietà delle sostanze di quante non siano contenute nelle equazioni di stato caloriche o termiche. *Le equazioni di stato canoniche* (45.8), *nelle varie forme, contengono informazioni complete sulle proprietà termiche e caloriche delle sostanze.* Infatti, dalle equazioni (45.8) si ottiene

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV,$$

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S dP,$$

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T dV,$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T dP.$$

Confrontando queste relazioni con le (45.2), (45.3), (45.6) e (45.7), troviamo

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \tag{45.9}$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P, \qquad V = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S, \tag{45.10}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \qquad P = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T, \tag{45.11}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \qquad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{45.12}$$

Notiamo due conseguenze che possono essere tratte da queste equazioni. Dalla definizione delle funzioni Ψ e Φ segue che $U = \Psi + TS$, $I = \Phi + TS$. Introducendo le espressioni date dalle formule (45.11) e (45.12) per l'entropia, otteniamo

$$U = \Psi - T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \tag{45.13}$$

$$I = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P. \tag{45.14}$$

Queste equazioni sono dette *equazioni di Gibbs-Helmholtz*. Notiamo subito il vantaggio pratico che possiamo trarre da queste equazioni. Spesso è facile determinare l'energia libera Ψ a meno di una costante additiva che dipende solo dalla temperatura. Ciò si può fare calcolando il lavoro isotermo compiuto dal sistema. Allora la formula (45.13) permette di calcolare con la stessa approssimazione anche l'energia interna del sistema.

Se è nota la funzione $U = U(S, V)$, derivandola rispetto a S e V si determina temperatura e pressione del sistema, ottenendo informazioni complete sulle sue proprietà termiche. Successivamente, dalla formula (45.1) si

possono calcolare δQ ed i calori specifici corrispondenti, ottenendo informazioni complete sulle proprietà caloriche del sistema. Lo stesso risultato si può ottenere partendo da una qualsiasi delle tre equazioni di stato canoniche restanti.

2. Calcolando le derivate seconde delle (45.9), troviamo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial S}.$$

Di qui, in base ad un noto teorema sul cambiamento dell'ordine di derivazione, segue

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \tag{45.15}$$

Analogamente,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \tag{45.16}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{45.17}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{45.18}$$

Queste relazioni, come altre relazioni simili, sono dette *relazioni di reciprocità o relazioni di Maxwell.* Esse sono utilizzate correntemente per stabilire nuove relazioni tra le grandezze caratterizzanti gli stati d'equilibrio termodinamico di un sistema dato. Questo metodo è detto *metodo delle funzioni termodinamiche* o *dei potenziali termodinamici* per distinguerlo dal metodo dei cicli di cui si è parlato nel § 34. Illustriamo questo metodo con due esempi.

Esempio 1. Consideriamo una trasformazione infinitesima isotermica quasi-statica. Dividendo la relazione (45.2) per dV, otteniamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P,$$

ed in virtù della (45.17),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{45.19}$$

Esempio 2. Consideriamo la stessa trasformazione; se dividiamo la (45.3) per dP, otteniamo

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$

da cui, attraverso la (45.18),otteniamo

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{45.20}$$

Le relazioni (45.19) e (45.20) sono già state ottenute nel § 34 mediante il metodo dei cicli. Formalmente il metodo delle funzioni termodinamiche è più semplice del metodo dei cicli.

3. Abbiamo introdotto le funzioni termodinamiche I, Ψ e Φ per i sistemi *a due gradi di libertà*, cioè per sistemi il cui stato interno è definito da due parametri. Tutto ciò che è stato detto può essere facilmente generalizzato a *sistemi a più gradi di libertà*. È sufficiente, in tutte le relazioni, sostituire l'espressione per il lavoro elementare $\delta A = PdV$ con l'espressione (12.5). Si ottengono allora le seguenti equazioni di definizione:

$$I = U + \sum A_i a_i \text{ (entalpia)}, \tag{45.21}$$

$$\Psi = U - TS \quad \text{(energia libera)}, \tag{45.22}$$

$$\Phi = \Psi + \sum A_i a_i \text{ (potenziale termodinamico)}. \tag{45.23}$$

I differenziali delle corrispondenti funzioni diventano

$$dU = T\,dS - \sum A_i da_i, \tag{45.24}$$

$$dI = T\,dS + \sum a_i dA_i, \tag{45.25}$$

$$d\Psi = -S\,dT - \sum A_i da_i, \tag{45.26}$$

$$d\Phi = -S\,dT + \sum a_i dA_i. \tag{45.27}$$

§ 46. *Teoria termodinamica dell'effetto Joule-Thomson*

1. Nel § 19 abbiamo esposto la natura dell'effetto Joule-Thomson; ne studieremo ora la teoria termodinamica. Consideriamo lo stesso dispositivo sperimentale e supponiamo che tra una parte e l'altra del tampone (si veda fig. 18), venga mantenuta una piccola differenza di pressione ΔP. La differenza di temperatura ΔT corrispondente a ΔP, viene misurata nel corso dell'esperimento. Il flusso di gas è supposto permanente. Compito della teoria è calcolare ΔT, conoscendo ΔP e l'equazione di stato dei gas. Come è stato dimostrato nel § 19, nel passaggio attraverso il tampone l'entalpia I del gas non varia: $\Delta I = 0$. Trascurando gli infinitesimi di ordine superiore, si può scrivere

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Dato che $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P = C_P$ e $\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T$ è definita dall'espressione (45.20), troviamo

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}. \tag{46.1}$$

Il simbolo I al primo membro significa, come sempre, che nel corso della trasformazione l'entalpia I non varia.

Se il gas è perfetto, si ha $V = \frac{RT}{P}$, $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V$ e pertanto $\Delta T = 0$. Dunque, *per i gas perfetti l'effetto Joule-Thomson non ha luogo.* Ma per i gas reali in generale si osserva un riscaldamento oppure un raffreddamento. Considereremo questo problema più dettagliatamente nel § 104 quando avremo a disposizione l'equazione di stato approssimata dei gas reali (equazione di Van der Waals).

2. L'aumento o la diminuzione della temperatura di un gas reale nel suo flusso permanente attraverso un tampone si chiama *effetto Joule-Thomson differenziale.* Con questo nome si vuole sottolineare che le quantità ΔT e ΔP che compaiono nella formula (46.1) sono così piccole che il loro rapporto può essere sostituito con la derivata parziale $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I$. Oltre all'effetto differenziale si conosce anche *un effetto Joule-Thomson integrale.* In questo caso la variazione di pressione subita dal gas che fluisce è grande (di solito decine e persino centinaia di atmosfere). Sono notevoli anche le corrispondenti variazioni di temperatura per cui l'effetto integrale è utilizzato nella tecnica delle basse temperature (si veda § 105).

L'effetto integrale viene realizzato mediante *strozzatura del gas*, cioè facendo fluire il gas attraverso una valvola (piccolo orifizio) e mantenendo da entrambi i suoi lati grande differenza di pressione (si veda § 25). Anche in questo caso si conserva l'entalpia, come è stato dimostrato nel § 25. La strozzatura è una trasformazione irreversibile, ma gli stati iniziale e finale del gas sono stati d'equilibrio, completamente definiti dai valori dell'entalpia e della pressione. Calcolando la variazione di temperatura, la trasformazione reale può essere sostituita con una trasformazione quasi-statica che evolve a entalpia costante, ragionando inoltre come se l'effetto Joule-Thomson integrale fosse costituito da una successione continua di effetti differenziali. In questo modo si ottiene la seguente espressione:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}\, dP. \tag{46.2}$$

Evidentemente questa sostituzione della trasformazione reale con quella quasi-statica serve per il calcolo dei parametri del gas allo stato finale. Il risultato che si ottiene è corretto non perché le trasformazioni sono identiche, ma perché esse portano *allo stesso stato finale.*

3. W. Thomson ha utilizzato l'effetto Joule-Thomson per la taratura dei termometri nella scala termodinamica assoluta. Supponiamo di realizzare l'esperimento di Joule-Thomson con un gas reale qualunque. La temperatura del gas è misurata con l'aiuto di un termometro arbitrario; indichiamo questa temperatura empirica con τ. Il problema consiste nel determinare la forma della funzione $T = T(\tau)$. Evidentemente,

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\Delta T}{\Delta \tau}\frac{\Delta \tau}{\Delta P},$$

o, sostituendo gli incrementi finiti con i differenziali,

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{dT}{d\tau}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}.$$

Inoltre,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT},$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT} = C_P' \frac{d\tau}{dT},$$

dove C_P' è il calore specifico a pressione costante riferito ad una temperatura misurata in una scala termometrica empirica, cioè

$$C_P' = \left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_P.$$

La formula (45.1) diventa

$$\frac{dT}{d\tau}\frac{\Delta \tau}{\Delta P} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT} - V}{C_P' \frac{d\tau}{dT}},$$

da cui

$$\frac{dT}{T} = \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{1 + \frac{C_P'}{V}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}},$$

che, dopo l'integrazione, diventa

$$T = T_0 \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{1 + \frac{C_P'}{V}\frac{\Delta \tau}{\Delta P}} d\tau. \tag{46.3}$$

Qui T_0 e τ_0 sono la temperatura di un punto di riferimento nelle scale termometriche assoluta e empirica. Tutte le quantità che compaiono al secondo membro sotto il segno d'integrale possono essere misurate sperimentalmente, poiché per questo basta misurare la temperatura empirica. Pertanto l'integrale può essere calcolato in funzione della temperatura empirica τ ed ottenere quindi la relazione funzionale $T = T(\tau)$.

Come termometro è comodo impiegare un termometro a gas in cui il gas usato è lo stesso utilizzato nell'esperimento di Joule-Thomson. In questo caso, per definizione di temperatura assoluta, $PV = A\tau$, dove A è una costante. Di conseguenza, $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P = \frac{A}{PV} = \frac{1}{\tau}$. Inoltre, poiché la quantità $\frac{C_P'}{V}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}$ è piccola rispetto all'unità, il suo quadrato può essere trascurato. In questa approssimazione l'integrale che figura nella formula (46.3) diventa

$$\int_{\tau_0}^{\tau}\left(1 - \frac{C_P'}{V}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\right)\frac{d\tau}{\tau} = \ln\frac{\tau}{\tau_0} - \int_{\tau_0}^{\tau}\frac{PC_P'}{A\tau^2}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau.$$

L'integrale al secondo membro è una piccola correzione. Nell'approssimazione da noi adottata la costante A sotto il segno di integrale può essere sostituita con la costante universale di gas R. Ciò dà

$$T = \frac{T_0}{\tau_0}\tau \exp\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{PC_p'}{R\tau^2}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}\,d\tau.$$

Questo integrale è piccolo rispetto all'unità, e pertanto approssimativamente si può scrivere

$$T = \frac{T_0}{\tau_0}\tau\left[1 - \int_{\tau_0}^{\tau}\frac{PC_P'}{R\tau^2}\frac{\Delta\tau}{\Delta P}d\tau\right]. \tag{46.4}$$

Per utilizzare questa formula, si prende come temperatura di riferimento quella del punto triplo dell'acqua $T_0 = \tau_0 = 273{,}16$ K. Poi, utilizzando la formula (46.4), si può calcolare la correzione da apportare alle indicazioni del termometro a gas per una temperatura τ qualunque. Si trova che, per l'elio, in una vasta gamma di temperatura $C_P'/R \approx 5/3 = 1{,}67$.

Problemi

1. Dimostrare che nell'esperimento di Joule-Thomson l'entropia del gas aumenta.

Soluzione. Per calcolare la variazione di entropia del gas sostituiamo al processo reale una trasformazione ad entalpia costante quasi-statica che fa passare il sistema allo stesso stato finale. Per questa trasformazione $dI = TdS + VdP = 0$, e perciò

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_I = -\frac{V}{T} < 0.$$

Tenendo conto del fatto che nel processo di Joule-Thomson la pressione diminuisce, ne consegue che l'entropia S aumenta.

2. Un recipiente a pareti adiabatiche rigide è diviso in due scomparti con una parete adiabatica rigida interna. Da un lato della parete interna si trova un gas, dall'altro il vuoto. Stabilire una formula termodinamica generale per la temperatura che questo gas assumerà dopo

l'eliminazione della parete interna. Applicare la formula ottenuta ad un gas perfetto e dimostrare che in questo caso la temperatura resterà costante.

Soluzione. Poiché sul gas non si fa alcun lavoro ed il sistema non riceve calore dall'esterno, dopo l'eliminazione della parete interna ed il raggiungimento dell'equilibrio l'energia interna del gas non è variata. La trasformazione reale subita dal gas è irreversibile e molto complicata, ma gli stati iniziale e finale sono stati d'equilibrio, e la temperatura del gas in questi stati è definita da due parametri, l'energia interna ed il volume. Nel calcolo della variazione di temperatura la trasformazione reale può essere sostituita con una quasi-statica a energia interna costante. Per questa trasformazione si ha

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV. \tag{46.5}$$

Per poter calcolare la derivata parziale che figura in questo integrale, è necessario porre uguale a zero il differenziale

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Se inoltre applichiamo le formule (18.3) e (34.2), si ottiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V}. \tag{46.6}$$

In definitiva si ha

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V} dV. \tag{46.7}$$

Per il gas perfetto questa formula dà $T_2 - T_1 = 0$.

§ 47. *Osservazioni generali sul metodo delle funzioni termodinamiche. Esempi*

Il metodo delle funzioni termodinamiche è fondato sul fatto che se una grandezza f, caratterizzante lo stato di un sistema in equilibrio termodinamico, è funzione di due altre grandezze x e y e tale che il suo differenziale viene espresso nella forma

$$df = X(x, y)dx + Y(x, y)\, dy,$$

si ha

$$X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x,$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x. \tag{47.1}$$

Proprio partendo da relazioni della forma (47.1) sono state dedotte diverse uguaglianze termodinamiche: in questo modo sono state stabilite le relazioni (45.19) e (45.20).

Applicando questo metodo è però necessario assicurarsi che l'espressione $Xdx + Ydy$ sia il differenziale totale (differenziale esatto) della funzione di stato $f(x, y)$ e non una qualunque quantità infinitesima, altrimenti si può arrivare a conclusioni erronee. Portiamo un esempio di ragionamento sbagliato. Supponiamo di considerare la quantità di calore δQ come differenziale di una funzione di stato $Q = Q(T, P)$. Secondo il primo principio questo differenziale è uguale a

$$dQ = dU + PdV = dI - V\,dP,$$

ossia

$$dQ = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T - V\right]dP.$$

Applicando a quest'espressione la relazione (47.1), otteniamo

$$\frac{\partial^2 I}{\partial T\,\partial P} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T - V\right],$$

da cui

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0.$$

Si arriva quindi alla conclusione che la dilatazione termica dei corpi è impossibile, ma ciò è in flagrante contraddizione con i dati sperimentali. Si è arrivati a questa assurda conclusione perché abbiamo ammesso che il calore Q sia una funzione di stato del sistema e che la quantità δQ rappresentasse il differenziale di questa funzione. In realtà questa funzione non esiste. Per mettere il lettore in guardia contro errori di questo genere, gli infinitesimi che non sono differenziali esatti delle funzioni di stato vengono sempre indicati con la lettera δ. Il simbolo d invece indica gli infinitesimi che sono differenziali esatti.

Illustriamo ancora qualche esempio di applicazione del metodo delle funzioni termodinamiche.

1. Stabilire la relazione tra i moduli di compressione triassiale isotermico ed adiabatico K_T e K_S, rispettivamente, di una sostanza omogenea ed isotropa. Per definizione

$$K_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad K_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Trasformiamo la derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$. Le grandezze P, V e T sono collegate sia dall'equazione di stato che da un'altra relazione che esprime il carattere adiabatico della trasformazione. In ogni trasformazione adiabatica le variabili P, V, T e S possono essere considerate come funzioni di una di esse. Scegliamo come variabile indipendente la temperatura T. Allora

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

In virtù dell'equazione di stato, le grandezze P, T e S, in qualsiasi stato, sono legate da una relazione funzionale, così come le grandezze T, V e S. Quindi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right] \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right].$$

Trasformiamo il secondo membro con l'aiuto delle relazioni

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P}{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V} = \frac{C_P}{C_V},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Si ottiene in definitiva

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

quindi

$$K_S = \gamma K_T, \tag{47.2}$$

dove $\gamma = C_P/C_V$. Dunque, il modulo adiabatico di compressione triassiale è γ volte più grande di quello isotermo. Questo risultato è stato già ottenuto con un altro metodo (si veda il problema nel § 23).

2. Stabiliamo ancora una volta la formula che esprime la differenza tra i calori specifici $C_P - C_V$. Per definizione di entropia e di calore specifico

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{47.3}$$

Considerando l'entropia S come funzione della temperatura e del volume, possiamo scrivere

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Da qui

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Di conseguenza,

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{47.4}$$

Riportiamo ancora, senza dimostrazioni dettagliate, alcune utili relazioni termodinamiche:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \tag{47.5}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \tag{47.6}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{47.7}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \tag{47.8}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{47.9}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{47.10}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \tag{47.11}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \tag{47.12}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S =$$

$$= -\frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S; \tag{47.13}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{47.14}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{47.15}$$

§ 48. *Lavoro massimo ed energia libera*

1. Consideriamo un sistema termodinamico in uno stato arbitrario, in generale, in uno stato di non equilibrio. Supponiamo che questo sistema sia in contatto con l'ambiente la cui temperatura T_0 viene mantenuta costante. Il sistema può scambiare calore solo con questo ambiente e non vi è scambio di calore con altri corpi. Il lavoro prodotto dal sistema, nel caso generale, è composto di due parti: una parte sull'ambiente, l'altra parte su tutti gli altri corpi. Come al solito, questo lavoro totale viene indicato con A. Supponiamo che il sistema passi da uno stato 1 ad uno stato 2. Conformemente al primo principio della termodinamica $A = U_1 - U_2 + Q$. Il lavoro A e la quantità di calore Q fornito dipendono dal tipo di trasformazione che fa passare il sistema dallo stato 1 a quello 2. Il secondo principio della termodinamica permette di fissare il limite superiore del lavoro A che può essere prodotto. Secondo la disuguaglianza di Clausius

$$S_2 - S_1 \geqslant \int_{1-2} \frac{\delta Q}{T_0},$$

e dato che T_0 è costante

$$S_2 - S_1 \geqslant \frac{Q}{T_0}.$$

Sostituendo $Q = A - U_1 + U_2$ ed introducendo la notazione

$$Y = U - T_0 S, \tag{48.1}$$

otteniamo

$$A \leqslant Y_1 - Y_2. \tag{48.2}$$

Il segno d'uguaglianza si riferisce a trasformazioni reversibili. Dunque, il lavoro che il sistema può produrre non può essere superiore alla diminuzione della funzione $Y \equiv U - T_0 S$.

In particolare, quando la temperatura T del sistema è sempre uguale alla temperatura T_0 dell'ambiente, la funzione Y diventa l'energia libera del sistema $Y = \Psi = U - TS$. In questo caso $A_{\max} \leqslant \Psi_1 - \Psi_2$. Il segno d'uguaglianza si riferisce alle trasformazioni reversibili. Quindi, per una trasformazione reversibile $T = T_0$ e

$$A_{\max} = \Psi_1 - \Psi_2. \tag{48.3}$$

Utilizzando l'equazione di Gibbs-Helmholtz (45.13), è facile trasformare l'espressione (48.3) nella forma

$$A_{\max} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial(\Psi_1 - \Psi_2)}{\partial T}\right)_V,$$

ossia

$$A_{\max} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right)_V. \tag{48.4}$$

Questa è la *formula del lavoro massimo di Gibbs-Helmholtz* ed ha numerose applicazioni.

2. Da quanto è stato esposto diventano chiare le ragioni per le quali Helmholtz ha definito la quantità $\Psi = U - TS$ energia libera del sistema. La grandezza U è l'energia interna o totale del sistema. Quando il sistema si trova in contatto termico con un ambiente la cui temperatura è mantenuta costante, solo una parte di quest'energia, e cioè $U - TS$, può essere utilizzata per la produzione di lavoro. È per questo che essa è libera. La parte restante, mantenendo immutata la temperatura dell'ambiente col quale il sistema è in contatto termico, non può essere trasformata in lavoro. Essa è detta *energia legata*. Nel caso limite $T \to 0$ scompare la differenza tra energie interna e libera.

3. Insieme con il lavoro totale A in termodinamica è spesso considerato il cosiddetto *lavoro utile*. Benché questa nozione non sia necessaria per le applicazioni fisiche, è bene dare alcune spiegazioni. La nozione di lavoro utile viene introdotta ogni volta che il sistema termodinamico studiato (generalmente non in equilibrio) è messo in un ambiente, in condizioni d'equilibrio, le cui temperatura T_0 e pressione P_0 sono mantenute costanti. Si suppone che il sistema possa produrre lavoro non solo contro la pressione P_0 dell'ambiente, ma anche su altri corpi. Quest'ultima parte è detta lavoro utile. Il lavoro prodotto contro la pressione P_0 dell'ambiente è dato da $P_0(V_2 - V_1)$. Questa parte deve essere sottratta dal lavoro totale A per ottenere il lavoro utile A^{ut}. Dalla (48.2) otteniamo

$$A^{\mathrm{ut}} \leqslant Z_1 - Z_2, \tag{48.5}$$

dove

$$Z = Y + P_0V = U - T_0S + P_0V. \tag{48.6}$$

Se la temperatura e la pressione dell'ambiente sono uguali alla temperatura ed alla pressione del sistema stesso, la funzione Z s'identifica con il potenziale termodinamico $Z = \Phi = U - TS + PV$. In questo caso

$$A^{\mathrm{ut}} \leqslant \Phi_1 - \Phi_2. \tag{48.7}$$

Il lavoro massimo utile viene ottenuto nelle trasformazioni reversibili ed è uguale a $A^{\mathrm{ut}}_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2$. In analogia con la formula (48.4), otteniamo la *seconda formula di Gibbs-Helmholtz*

$$A^{\mathrm{ut}}_{\max} = I_1 - I_2 + T\left(\frac{\partial A^{\mathrm{ut}}_{\max}}{\partial T}\right)_P. \tag{48.8}$$

Se il sistema termodinamico studiato è composto solo da corpi solidi e liquidi, la variazione del suo volume in tutte le trasformazioni può essere di regola trascurata. In questi casi scompare la differenza tra lavoro totale A e lavoro A^{ut}. Invece, per i sistemi gassosi questa differenza può risultare notevole.

Problema

Utilizzando i risultati di questo paragrafo, trovare un'altra soluzione del problema 2 del § 37.

§ 49. *Forza elettromotrice di un elemento galvanico*

1. Come esempio di applicazione della termodinamica ai fenomeni elettrici, esaminiamo la questione della forza elettromotrice di un elemento galvanico.

Ovviamente, la termodinamica non può spiegare come e perché in un elemento galvanico scaturisce la corrente elettrica. Basandosi sull'esperienza, la termodinamica constata solamente che un elemento galvanico è un sistema termodinamico non in equilibrio che producendo corrente elettrica s'avvicina all'equilibrio. Ciò risulta sufficiente per stabilire una relazione quantitativa tra la forza elettromotrice di un elemento galvanico ed alcune altre sue caratteristiche.

Ammettiamo che la trasformazione di avvicinamento ad uno stato d'equilibrio sia *quasi-statica*. Questa trasformazione, così come ogni trasformazione quasi-statica, è reversibile in senso stretto. L'inversione di senso della corrente elettrica determina reazioni chimiche inverse a quelle che hanno luogo quando la corrente circola in senso normale. Se questa condizione è verificata, l'elemento galvanico è detto ***reversibile***. Tale elemento può essere sempre riportato allo stato iniziale invertendo in esso il senso della corrente elettrica.

Per la reversibilità di un elemento galvanico è necessario che il calore di Joule che esso libera sia trascurabile. Pertanto nel seguito si suppone che la corrente I, che attraversa l'elemento galvanico, sia infinitamente piccola, cioè che la resistenza totale del circuito sia infinitamente grande. Ciò non pone nessuna restrizione sulla quantità di carica elettrica q che attraversa l'elemento galvanico, poiché il tempo di passaggio della corrente elettrica può essere grande a piacere. In queste condizioni si può completamente trascurare il calore di Joule rispetto al lavoro prodotto dalla forza elettromotrice $\mathscr{E}$ dell'elemento galvanico. Infatti, il lavoro prodotto dalla forza elettromotrice in un tempo t è uguale a $\mathscr{E}It$, mentre il calore di Joule che si libera all'interno dell'elemento nello stesso tempo è uguale a R_iI^2t, dove R_i è la resistenza interna dell'elemento, cioè una quantità finita. Se l'intensità della corrente elettrica è considerata come un infinitesimo del primo ordine, il lavoro fornito dall'elemento sarà anch'esso del primo ordine, mentre il calore di Joule è un infinitesimo del secondo ordine. Perciò è chiaro che per $I \to 0$ il calore di Joule può essere trascurato rispetto al lavoro.

2. La teoria termodinamica dell'elemento galvanico può essere costruita con l'aiuto di differenti relazioni termodinamiche. Supponiamo che l'elemento sia ***elettrolitico***, cioè consista solo di corpi solidi e liquidi. Non considereremo gli elementi galvanici a gas. Dunque, il nostro sistema non

produce alcun lavoro meccanico, nel senso usuale del termine, cioè non fornisce lavoro per spostamento di corpi macroscopici. Tutto il lavoro del sistema consiste nel lavoro della forza elettromotrice che mantiene nel circuito la corrente elettrica. Se la carica dq percorre il circuito, l'elemento galvanico fornisce un lavoro elettrico $\delta A = \mathscr{E}dq$. L'elemento è un sistema termodinamico ad *un grado di libertà*, in cui il ruolo di coordinata generalizzata a_i viene assolto dalla carica q e quello di forza generalizzata è svolto dalla forza elettromotrice $\mathscr{E}$. Pertanto per arrivare alla relazione cercata è sufficiente, nell'equazione (34.9), porre $a_i = q$, $A_i = \mathscr{E}$. Inoltre, si può ammettere che la forza elettromotrice $\mathscr{E}$ possa dipendere solo dalla temperatura dell'elettrolita, poiché in condizioni normali la pressione esterna ed il volume dell'elettrolita nell'elemento sono praticamente invariabili. Tenendone conto si può scrivere

$$\frac{\partial U}{\partial q} = T\frac{d\mathscr{E}}{dT} - \mathscr{E}, \tag{49.1}$$

da cui

$$\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dt} = u, \tag{49.2}$$

dove $u = -\partial U/\partial q$ è la diminuzione di energia interna dell'elemento galvanico dovuta al passaggio di un'unità di carica elettrica. L'equazione (49.2), stabilita da Helmholtz nel 1882, risolve il problema posto. Quest'equazione può essere scritta nella seguente forma:

$$T^2\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathscr{E}}{T}\right) = -u. \tag{49.3}$$

Integrando quest'espressione, otteniamo

$$\mathscr{E}(T) = -T\int_{T_0}^{T}\frac{u(T)}{T^2}\,dT + \mathscr{E}(T_0). \tag{49.4}$$

Questa formula permette di calcolare la forza elettromotrice di un elemento galvanico ad una temperatura T qualsiasi se è noto il suo valore ad una temperatura data T_0.

3. W. Thomson nel 1851 trovò una formula differente per la forza elettromotrice di un elemento galvanico reversibile. I suoi ragionamenti erano basati sulla legge di conservazione dell'energia. Quando l'elemento è attraversato da una carica unitaria, esso fornisce un lavoro $\mathscr{E}$ che è prodotto dall'energia interna dell'elemento. Ciò porta alla formula di Thomson $\mathscr{E} = u$. Il confronto con la formula di Helmholtz (49.2) dimostra che la formula di Thomson dà un risultato corretto solo se la forza elettromotrice $\mathscr{E}$ non dipende dalla temperatura. Nel caso generale l'uguaglianza $\mathscr{E} = u$ non è verificata: chiariamo le cause dell'insufficienza dei ragionamenti di Thomson e parallelamente diamo una nuova deduzione della formula di

Helmholtz (49.2). Il lavoro elementare di un elemento galvanico attraversato da una carica elettrica infinitesima dq è sempre $\mathscr{E}dq$. Ma se l'elemento è attraversato da una carica elettrica finita q (ad esempio $q = 1$), il lavoro può essere $\mathscr{E}q$ solo nel caso in cui la quantità $\mathscr{E}$ *è mantenuta costante*. Poiché $\mathscr{E}$ dipende da T, è necessario mantenere costante la temperatura T, cioè fornire o prendere calore. Proprio questo calore è stato trascurato da Thomson.

Manteniamo la temperatura T costante. Allora il lavoro dovuto al passaggio di una carica unitaria sarà uguale a $\mathscr{E}$. D'altra parte, in ogni trasformazione isoterma reversibile il lavoro è uguale alla diminuzione dell'energia libera del sistema. Conformemente alla formula (49.3) ciò significa che $\mathscr{E} = A_{max}$ e la formula (49.2) può essere ottenuta dalla formula (48.4) se in quest'ultima si pone $A_{max} = \mathscr{E}$, $U_1 - U_2 = u$.

4. L'equazione (49.2) può essere scritta in un'altra forma, rapportando la diminuzione dell'energia interna non all'unità di carica elettrica che ha attraversato l'elemento galvanico, ma ad una mole di sostanza depositata su uno dei suoi elettrodi. Indichiamo questa diminuzione di energia interna con u_{mole}. La relazione tra u e u_{mole} è facile da stabilire con l'aiuto della *legge dell'elettrolisi di Faraday* (1791-1867). Secondo questa legge il numero di moli di sostanza depositato su uno degli elettrodi in seguito al passaggio della carica q, è data dall'espressione

$$\nu = \frac{q}{nF}, \tag{49.5}$$

dove $F \approx 96\,500$ coulomb · mole^{-1} è una costante universale (numero di Faraday) e n la valenza. Ne segue che per ogni carica unitaria $q = 1$ si depositano $1/nF$ moli di sostanza sull'elettrodo. In questo caso l'energia interna diminuisce di u. Pertanto nella liberazione di una mole di sostanza la diminuzione di energia interna sarà di nF volte maggiore, cioè $u_{mole} = nFu$. Mediante questa relazione l'equazione (49.2) diventa

$$\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dT} = \frac{1}{nF}u_{mole}.$$

§ 50. *Criteri generali di stabilità termodinamica*

Supponiamo che un sistema adiabaticamente isolato si trovi in equilibrio termodinamico. Supponiamo inoltre che la sua entropia S sia massima, cioè più grande di quanto sarebbe in qualsiasi stato infinitamente vicino nel quale il sistema può passare senza assorbire o cedere calore. Allora si può affermare che nessuna trasformazione adiabatica spontanea del sistema è possibile, cioè il sistema si trova in *uno stato d'equilibrio termodinamico stabile*. Infatti, se questa trasformazione fosse realizzabile, le entropie degli stati iniziale e finale 1 e 2 sarebbero tali che $S_1 > S_2$. Ma questa relazione contraddice al principio dell'aumento d'entropia secondo il quale

nelle trasformazioni adiabatiche deve essere $S_1 \leqslant S_2$. Dunque, arriviamo al seguente criterio della stabilità termodinamica.

Se un sistema è adiabaticamente isolato e la sua entropia in uno stato d'equilibrio è massima, questo stato è termodinamicamente stabile. Ciò vuol dire che il sistema, restando adiabaticamente isolato, non può spontaneamente passare in nessun altro stato.

Nelle applicazioni della termodinamica a problemi concreti, è spesso utile sostituire alla condizione di isolamento adiabatico del sistema altre restrizioni. Allora si dovranno cambiare i criteri di stabilità termodinamica. Sono particolarmente usati i due criteri seguenti.

1. Supponiamo che un sistema sia circondato da un ambiente la cui temperatura è mantenuta costante. Inoltre, il volume V del sistema sia mantenuto costante, ad esempio per mezzo di un involucro rigido. In queste condizioni il lavoro A prodotto dal sistema è sempre nullo e la relazione (48.2) diventa $Y_1 - Y_2 \geqslant 0$. Quindi, la funzione $Y \equiv U - T_0S$ può solo diminuire o restare costante. Ragionando come sopra, otteniamo il seguente criterio di stabilità termodinamica.

Se la temperatura T_0 dell'ambiente ed il volume V del sistema sono mantenuti costanti e nello stato considerato la funzione $Y = U - T_0S$ è minima, lo stato del sistema è termodinamicamente stabile. In particolare, se la temperatura dell'ambiente è uguale a quella del sistema, il ruolo della funzione Y viene assolto dall'energia libera $\Psi = U - TS$.

2. Supponiamo ora che il sistema sia in contatto con un ambiente le cui temperatura T_0 e pressione P_0 siano mantenute costanti. Il sistema non potrà produrre nessun lavoro, oltre a quello contro la pressione esterna. In altre parole il lavoro utile è sempre nullo, cosicché la relazione (48.5) dà $Z_2 \leqslant Z_1$. Tutte le trasformazioni spontanee del sistema possono svolgersi solo se la funzione $Z \equiv Y + P_0V$ diminuisce. Pertanto, *se la funzione Z in uno stato d'equilibrio ha raggiunto il minimo, l'equilibrio sarà stabile. In particolare, quando $P = P_0$, quest'affermazione si riferisce al potenziale termodinamico del sistema $\Phi = F + PV$.*

Riportiamo ancora due condizioni di stabilità termodinamica usate più raramente e che, invece dei potenziali fanno intervenire l'energia interna U e l'entalpia I.

3. Riscriviamo la disuguaglianza di Clausius (41.1) nella forma

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Supponiamo che l'entropia ed il volume del sistema siano costanti. Allora $S_2 - S_1 = 0$ e $\delta A = PdV = 0$, pertanto la disuguaglianza precedente diventa

$$\int \frac{dU}{T} \leqslant 0.$$

Dato che $T > 0$, ne segue che $dU \leqslant 0$. Se il volume e l'entropia del sistema sono mantenuti costanti, le trasformazioni spontanee possono svolgersi so-

lo se diminuisce l'energia interna. Se l'energia interna del sistema ha raggiunto il minimo, nel sistema non potrà più avvenire alcuna trasformazione. Ciò porta al seguente criterio di stabilità termodinamica.

Se il volume e l'entropia di un sistema si mantengono costanti ed il sistema è in uno stato d'equilibrio in cui la sua energia interna è minima, l'equilibrio è termodinamicamente stabile.

4. *Se la pressione e l'entropia di un sistema sono mantenute costanti ed il sistema è in uno stato d'equilibrio in cui l'entalpia è minima, l'equilibrio è termodinamicamente stabile.*

Per dimostrare questa proposizione è necessario riscrivere la disuguaglianza di Clausius come segue:

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dU - V\,dP}{T}$$

e ripetere i precedenti ragionamenti.

§ 51. *Principio di Le Chatelier-Braun e la stabilità dell'equilibrio termodinamico*

1. A conclusione di questo capitolo consideriamo un principio, formulato dallo scienziato francese Le Chatelier (1850-1936) nel 1884 e generalizzato nel 1887 dal fisico tedesco Braun (1850-1918). Questo principio permette di prevedere il *senso d'evoluzione delle trasformazioni* di un sistema quando il suo stato d'equilibrio stabile viene modificato da un'azione esterna. Il *principio di Le Chatelier-Braun* non è così universale come il secondo principio della termodinamica e non permette di fare previsioni quantitative relative al comportamento del sistema. Condizione necessaria per l'applicazione del principio di Le Chatelier-Braun è la presenza *di un equilibrio stabile* da cui il sistema è fatto uscire con un'azione esterna. Questo principio è inapplicabile a trasformazioni che fanno passare il sistema in uno stato più stabile, ad esempio alle esplosioni. Il principio di Le Chatelier-Braun è stato formulato come una generalizzazione della ben nota *legge elettrodinamica di Lenz* (1804-1865), che definisce il senso della corrente di induzione. Il principio di Le Chatelier-Braun viene enunciato come segue:

In ogni sistema, inizialmente in condizioni di equilibrio stabile, qualora venga portato fuori equilibrio da un'azione esterna o da una trasformazione primaria, ha inizio una nuova trasformazione che evolve sempre in un senso tendente ad eliminare i cambiamenti prodotti dall'azione esterna o dalla trasformazione primaria.

Le Chatelier e Braun hanno utilizzato il metodo induttivo, esaminando un gran numero di esempi che consideravano casi particolari del principio generale da essi formulato. Il loro enunciato era però tanto impreciso che

la sua applicazione a casi concreti non consentiva di trarre conclusioni univoche. L'indeterminazione può essere eliminata e si possono ottenere formule matematiche precise, che esprimono il principio di Le Chatelier-Braun, utilizzando i criteri sulla stabilità dell'equilibrio termodinamico formulati nel paragrafo precedente.

2. I risultati che otterremo sono basati sul fatto che la stabilità dell'equilibrio di un sistema è formulata con una condizione *di minimo o di massimo* di una funzione di stato che nel seguito indicheremo con f. Questi risultati sono applicabili non solo ai problemi di termodinamica, ma anche a quelli di meccanica o elettrodinamica in cui la stabilità dell'equilibrio è ugualmente legata ad un minimo o un massimo di certe funzioni. In ogni caso si può sempre utilizzare la condizione di massimo o la condizione di minimo. Infatti, se nello stato d'equilibrio la funzione f ha un massimo, al suo posto possiamo considerare la funzione $-f$ che certamente possiede un minimo. Conveniamo di scegliere una funzione f in modo che negli stati d'equilibrio essa sia *minima*. La funzione f deve dipendere dai parametri interni che determinano lo stato del sistema. Alcuni di questi parametri possono essere fissati, mentre altri possono variare in conseguenza di un'azione esterna. Chiameremo *liberi* questi parametri e li indicheremo con x, y, z, . . . Come funzione f si può, ad esempio, prendere la quantità Z definita dall'espressione (48.6). Se il sistema studiato è fisicamente omogeneo ed isotropo, ci saranno due parametri liberi, ad esempio S e V. Ma se il sistema non è omogeneo, la sua energia interna U può dipendere anche da altri parametri. Ad esempio, se il sistema è composto di due fasi, un liquido ed il suo vapore, saranno necessari tre parametri, e il terzo sarà la massa di vapore o di liquido.

3. Fissiamo tutti i parametri liberi, eccetto due, cioè x e y, ai quali diamo la possibilità di variare. Allora f può essere considerata come funzione delle sole due variabili indipendenti x e y. Evidentemente all'equilibrio questa funzione avrà un minimo, come la funzione $f(x, y, z, \ldots)$ di tutti i parametri liberi. Pertanto in questa posizione le sue derivate parziali del primo ordine debbono annullarsi. Indicandole con $X(x, y)$ e $Y(x, y)$, possiamo scrivere per lo stato d'equilibrio

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \equiv X(x, y) = 0, \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \equiv Y(x, y) = 0. \tag{51.1}$$

Le quantità X ed Y svolgono il ruolo di *forze generalizzate* agenti nel sistema. Per le proprietà delle derivate parziali, vale la relazione

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, \tag{51.2}$$

per qualsiasi valore di x e y.

4. Le relazioni (51.1) sono *condizioni d'equilibrio necessarie*. Però, anche se sono verificate, l'equilibrio può essere instabile, poiché esse sono valide anche per un punto di massimo. *La condizione di stabilità è il minimo della funzione f.* Dunque, nel punto d'equilibrio il differenziale al second'ordine

$$d^2f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\,dx^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\,dxdy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\,dy^2 = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y dx^2 + 2\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x dxdy + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy^2$$

deve essere positivo, per qualunque incremento infinitesimo delle variabili indipendenti dx e dy. Per questo, nella posizione d'equilibrio, debbono realizzarsi le condizioni

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \tag{51.3}$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \tag{51.4}$$

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \geqslant 0.$$

Queste tre condizioni non sono indipendenti. Ciascuna delle due prime condizioni è corollario dell'altra e della terza condizione. In virtù della relazione (51.2) all'ultima condizione può essere data la seguente forma più simmetrica:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \geqslant 0.$$

Dividendo entrambi i membri di questa disuguaglianza per la quantità sostanzialmente positiva $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$ e sviluppando il determinante, si ottiene

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \geqslant 0.$$

La forza generalizzata X è funzione dei parametri x e y, cioè esiste un legame funzionale tra X, x e y. Perciò a queste quantità è applicabile l'identità (8.9) che dà

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X,$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0} \geqslant 0. \tag{51.5}$$

Nel primo membro figura la derivata parziale della quantità Y rispetto a y per $X =$ costante (più esattamente per $X = 0$, poiché la relazione concerne il punto d'equilibrio). Infatti, considerando Y prima come funzione di x, y e poi come funzione di X, y, possiamo scrivere

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_y dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X dy.$$

Ponendo $X =$ costante, $dX = 0$, e dividendo entrambi i membri dell'uguaglianza per dy, otteniamo l'identità

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X. \tag{51.6}$$

Quindi, la terza condizione assume la forma

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0} \geqslant 0. \tag{51.7}$$

Analogamente,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \geqslant 0. \tag{51.8}$$

5. Confrontiamo ora i valori delle derivate (51.7) e (51.8) con quelli delle derivate (51.4) e (51.3). Sostituendo nella (51.6) il valore della derivata $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X$ della (51.5), otteniamo

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x,$$

e, in base alla relazione (51.2),

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y}.$$

Il numeratore dell'ultima frazione, essendo un quadrato, non può essere negativo. Il denominatore, in virtù della relazione (51.3), è sostanzialmente positivo. Quindi, la frazione stessa non può essere negativa, e pertanto deve aver luogo la disuguaglianza

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0} \leqslant \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x. \tag{51.9}$$

Analogamente,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \leqslant \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y. \tag{51.10}$$

6. Utilizziamo le disuguaglianze (51.3), (51.4), (51.7) e (51.8) per stabilire alcune relazioni utili a confrontare i segni delle grandezze fisiche in condizioni d'equilibrio stabile. Partiamo dalla relazione di reciprocità (51.2). La quantità X è funzione di x e y. Non è necessario concretizzare le variabili indipendenti, ma basta sapere che le quantità X, x e y sono legate da una relazione funzionale ed allora si può dimostrare l'identità

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X.$$

Delle quattro quantità X, Y, x, y solo due sono variabili indipendenti. Ma se durante la trasformazione la quantità X è mantenuta costante, delle tre quantità restanti Y, x, y solamente una può variare indipendentemente. Prendiamo come tale la quantità Y. Allora, applicando la regola di derivazione di funzione di funzione, possiamo scrivere

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

Di conseguenza abbiamo

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

Analogamente,

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y = -\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y.$$

Le derivate $\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x$ e $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$ sono di segno uguale, perché in virtù della relazione (51.2) esse sono uguali. In uno stato d'equilibrio stabile, come è stato dimostrato sopra, le derivate $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$, $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y$, $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X$ sono positive. In definitiva si ottiene un risultato che chiameremo *teorema dei segni* [1].

Nello stato di equilibrio stabile i segni delle seguenti sei derivate coincidono:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x, \quad -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0}, \quad -\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, \quad -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{Y=0}, \quad -\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y. \tag{51.11}$$

7. Il teorema dimostrato riguarda direttamente il principio di Le Chatelier-Braun. Supponiamo che sia stato rotto lo stato d'equilibrio di un sistema e che in conseguenza di ciò il parametro x abbia ricevuto un incremento infinitesimo $\Delta_1 x$, mentre il parametro y resti invariato. Ciò implicherà la variazione della forza generalizzata di una quantità

$$\Delta Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

Ma una variazione di ΔY della forza Y, vicino all'equilibrio provoca la variazione del parametro x di una quantità

$$\Delta_2 x = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0} \Delta Y = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0} \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

Secondo il teorema dei segni, i segni delle derivate $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$ e $\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0}$ sono opposti, e quindi sono opposti i segni degli incrementi infinitesimi $\Delta_1 x$ e $\Delta_2 x$. Dunque, la variazione del parametro x provoca delle trasformazioni che si oppongono a questa variazione di x. È proprio ciò che prevede il principio di Le Chatelier-Braun.

Le disuguaglianze (51.9) e (51. 10), insieme con le condizioni di positività delle loro derivate, possono essere interpretate come l'espressione del principio di Le Chatelier-Braun. Infatti, consideriamo una violazione d'equilibrio che implica un incremento infinitesimo Δx del parametro x, mentre il parametro y resta invariato. Nel caso di questa violazione d'equilibrio la forza generalizzata X riceverà un incremento

$$\Delta_1 X = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Questo, in generale, distrugge la condizione d'equilibrio $Y = 0$. Per non violare questa condizione, l'incremento della forza generalizzata X corrispondente a Δx dovrebbe essere

$$\Delta_2 X = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x.$$

---

[1] Per la sua forma il teorema dei segni ha il carattere di una disuguaglianza, poiché la coincidenza dei segni di a e b può essere scritta nella forma $a/b > 0$.

Secondo la relazione (51.10), questo incremento è in modulo minore dell'incremento $\Delta_1 X$. Quindi, per ristabilire l'equilibrio, nel sistema dovrebbero esistere trasformazioni che si oppongono all'aumento in valore assoluto di Δx.

8. Applichiamo ora i risultati ottenuti ai problemi della termodinamica. A questo scopo è necessario concretizzare la funzione potenziale f. Ci limitiamo a considerare i corpi fisicamente omogenei ed isotropi. Una funzione potenziale adatta può essere $Z = U - T_0 S + P_0 V$, in cui T_0 e P_0 sono la temperatura e la pressione dell'ambiente circostante il corpo in esame. Questa funzione è minima nella posizione d'equilibrio ed ha due parametri liberi che possono essere l'entropia S ed il volume V. Le altre funzioni U, I, F, Φ e Y non sono adatte al nostro scopo, poiché non hanno il numero necessario di parametri liberi. Ad esempio, la condizione d'equilibrio, formulata con l'aiuto della funzione potenziale $U(S, V)$, richiede il minimo di questa funzione a S e V costanti. Ma se S e V sono fissi, la funzione U non possiede nessun parametro libero. Lo stesso vale per le funzioni I, F e Φ. La funzione $Y = U - T_0 S$ ha un parametro libero. Tutte queste funzioni possono essere utilizzate, se il numero di parametri che determinano lo stato interno del sistema, è superiore a due.

Possiamo scegliere come « corpo in esame » una piccola parte del sistema, scelta arbitrariamente. La parte restante può essere considerata come « ambiente circostante ».

Se si pone $f = Z(S, V)$, le coordinate generalizzate saranno $x = S$, $y = V$, e le forze generalizzate

$$X = \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_0,$$

$$Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P_0,$$

o, in virtù delle relazioni (45.9),

$$X = T - T_0, \quad Y = P_0 - P. \tag{51.12}$$

Le condizioni d'equilibrio necessarie (51.1) richiedono che $T - T_0 = 0$, $P - P_0 = 0$. *In stato di equilibrio la temperatura e la pressione del corpo studiato sono uguali alla temperatura ed alla pressione dell'ambiente.*

Le disuguaglianze (51.3), (51.4), (51.7) e (51.8) diventano

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0, \tag{51.13}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{51.14}$$

Il significato fisico delle due ultime disuguaglianze è evidente. Esse mostrano che *il volume del corpo diminuisce sia con un aumento adiabatico di pressione, che con un aumento isotermo.* Le prime due disuguaglianze hanno anch'esse un significato fisico semplice. Per le trasformazioni quasi-statiche $\delta Q = T\,dS$. Di conseguenza le disuguaglianze possono essere riscritte nella forma

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P > 0,$$

o

$$C_V > 0, \tag{51.15}$$

$$C_P > 0. \tag{51.16}$$

Le disuguaglianze (51.9) e (51.10) diventano

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leqslant -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \tag{51.17}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \leqslant \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V,$$

o

$$C_P \geqslant C_V. \tag{51.18}$$

Nel caso dei gas perfetti l'ultima disuguaglianza è verificata perché nel riscaldamento di un gas a pressione costante esso si dilata ed una parte del calore ricevuto è utilizzata per il lavoro contro la pressione esterna. Ma questa spiegazione non è valida per i corpi il cui volume nel riscaldamento diminuisce, ad esempio per l'acqua tra 0 e 4° C. Poiché la disuguaglianza (51.18) è valida in entrambi i casi, se ne ricava che nel riscaldamento a P costante il lavoro speso contro le forze molecolari deve essere più grande che nel riscaldamento a V costante.

9. Le disuguaglianze da (51.13) a (51.18) sono condizioni necessarie per la stabilità dell'equilibrio termodinamico. Supponiamo, ad esempio, che per una sostanza fisicamente omogenea ed isotropa siano violate una o entrambe le condizioni (51.13) e (51.14). Mettiamo questo corpo in un cilindro chiuso da un pistone che può liberamente spostarsi nel suo interno. Carichiamo il pistone con un peso che crea una pressione esterna P_0 costante. All'equilibrio questa pressione sarà compensata dalla pressione interna P: $P = P_0$. Mettiamo tutto il sistema in un termostato la cui temperatura è tenuta costante, o isoliamo il sistema adiabaticamente. Supponiamo che il pistone venga spostato un po' verso l'alto in modo che il volume di corpo V aumenti leggermente. Ciò implicherà l'aumento della pressione interna P, perché per ipotesi $\partial P/\partial V > 0$. Sorge quindi una differenza di pressione $P - P_0$ che farà spostare il pistone più in alto. Questo provocherà un ulteriore aumento della differenza di pressione $P - P_0$ ed il pistone si sposterà in alto con un'accelerazione sempre crescente. Con un analogo ragionamento, arriviamo alla conclusione che uno spostamento del pistone in basso implicherà pure il manifestarsi di una differenza di pressione che costringerà la sostanza a comprimersi fino a che non cesserà di valere la condizione $\partial P/\partial V > 0$. Quindi, non possono esistere stati d'equilibrio per i quali non vengano osservate le condizioni (51.13) e (51.14). Tali stati sarebbero assolutamente instabili. La situazione è del tutto diversa se $\partial P/\partial V < 0$, come avviene in condizioni reali. Allora con lo spostamento del pistone dalla posizione d'equilibrio appare sempre una differenza di pressione che si oppone a questo spostamento. Ciò può essere considerato come un esempio che conferma il principio di Le Chatelier-Braun.

10. Vediamo ora che cosa avverrebbe se i calori specifici di una sostanza C_V e C_P fossero negativi. Mettiamo questa sostanza in un involucro conduttore circondato da un ambiente la cui temperatura T_0 viene mantenuta costante. L'involucro deve essere o assolutamente rigido per assicurare la costanza del volume del corpo, o perfettamente elastico in modo da non opporre alcuna resistenza alla dilatazione e compressione del corpo. Nell'ultimo caso la pressione dell'ambiente deve essere mantenuta costante. Nello stato d'equilibrio la temperatura del corpo T deve essere uguale alla temperatura dell'ambiente T_0. Supponiamo che per una qualche ragione la temperatura del corpo si sia un po' abbassata. Poiché il calore passa spontaneamente da un corpo più caldo ad uno meno caldo, una parte δQ del calore dell'ambiente passa al corpo studiato. Ciò implicherà una ulteriore variazione della temperatura del corpo di dT. La quantità dT sarà negativa poiché per ipotesi $\delta Q/dT$ è una quantità negativa. Dunque, la temperatura del corpo si abbasserà ancora di più. Questo provocherà un ulteriore passaggio di calore dall'ambiente al corpo ed il suo nuovo abbassamento di temperatura. Come conseguenza, la temperatura del corpo si abbasserà indefinitamente. Per analogia troveremo che ogni aumento accidentale della temperatura del corpo porterà al suo riscaldamento indefinito.

Quindi, nel caso in cui i calori specifici C_V e C_P siano negativi, è impossibile qualsiasi equilibrio termico stabile tra il corpo e l'ambiente. Al contrario, se i calori specifici sono positivi, come avviene nella realtà, ogni variazione della temperatura di un corpo provoca dei flussi di calore che cancellano le differenze di temperatura e l'equilibrio viene ristabilito. Ed è proprio ciò che prevede il principio di Le Chatelier-Braun.

11. Non resta altro che applicare il teorema dei segni al problema considerato. La serie di derivate della (51.11) diventa ora

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Queste quantità possono essere sia positive che negative, ma tutte debbono avere lo stesso segno. Se teniamo conto delle relazioni di Maxwell dalla (45.15) alla (45.18), alle sei derivate menzionate sopra se ne possono aggiungere ancora due

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S, \qquad -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

che debbono avere lo stesso segno delle precedenti.

Ricordando che per trasformazioni reversibili $\delta Q = TdS$, il teorema dei segni per un corpo fisicamente omogeneo può essere enunciato come segue.

Le otto quantità

$$\begin{gathered} -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S, \\ \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T, \quad -\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_V, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_P, \end{gathered} \tag{51.19}$$

hanno sempre lo stesso segno.

La coincidenza del segno delle derivate $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ viene fisicamente interpretata come segue. *Se il coefficiente di dilatazione di un corpo è positivo, nel caso di compressione adiabatica la sua temperatura deve aumentare. Se, invece, questo coefficiente è negativo, nel caso di compressione adiabatica la temperatura del corpo si deve abbassare.*

Analogamente, *se il coefficiente termico di pressione è positivo* $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0$, *per una dilatazione adiabatica la temperatura del corpo si deve abbassare e per una compressione adiabatica deve aumentare.*

Le quantità $\left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T$ e $\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T$ sono dette *calori latenti di variazione di volume e di variazione di pressione. Queste quantità sono sempre di segno opposto.* Il significato fisico delle quantità $\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_V$ e $\left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_P$ è chiaro, ma esse non hanno delle denominazioni speciali. I loro segni sono sempre gli stessi.

12. A conclusione consideriamo ancora un fenomeno curioso teoricamente previsto da W. Thomson e sperimentalmente confermato da Joule. Quest'ultimo ha osservato che un cordone di gomma si riscalda nel caso di un suo allungamento rapido (adiabatico). Thomson ne ha dedotto che se si riscalda il cordone di gomma allungato (a tensione costante) la sua lunghezza deve diminuire. Questa conclusione è stata verificata con un esperimento di Joule.

La teoria di questo fenomeno è implicitamente inclusa nelle considerazioni generali esposte nel presente paragrafo. Il lavoro elementare che accompagna la dilatazione del cordone è $\delta A = -\tau dl$. Da volume V funge la lunghezza del cordone l, da pressione la tensione τ, presa con il segno opposto. Perciò è evidente che al posto della funzione $Z = U - T_0S + P_0V$ è necessario utilizzare la funzione $U - T_0S - \tau_0 l$. Allora secondo il teorema dei segni le otto quantità

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau, \quad -\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S,$$

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_T, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_T, \quad -\left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_l, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_\tau,$$

avranno sempre lo stesso segno. Secondo gli esperimenti di Joule, la derivata $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S$ è positiva. Pertanto per la gomma deve essere $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau < 0$. Ma ciò significa che se la tensione τ è mantenuta costante, nel caso di riscaldamento, la sua lunghezza deve diminuire. La maggior parte dei corpi si comporta in modo diverso: nel riscaldamento i corpi di solito si dilatano. Questi corpi nell'allungamento adiabatico debbono quindi raffreddarsi.

Osserviamo inoltre che con gli esperimenti di P.N. Lebedev (1866-1912) è stato dimostrato che il coefficiente di dilatazione volumetrica della gomma tesa è positivo. Ne segue che nel riscaldamento di un cordone di gomma teso le sue dimensioni trasversali aumentano. Dunque, la gomma tesa è un corpo anisotropo. Il suo coefficiente di dilatazione lineare nella direzione di applicazione della tensione è negativo ed è positivo nella direzione ortogonale.

IV. CONDUZIONE TERMICA

§ 52. *Equazione del calore*

1. In questo capitolo saranno considerati elementi della *teoria matematica del calore.* I fondamenti di questa teoria sono stati posti dal matematico francese Fourier (1768-1830) agli inizi del XIX secolo. È naturale che il punto di partenza di Fourier fosse la teoria del flogisto con la quale, allora, si cercava di spiegare tutti i fenomeni termici. Queste considerazioni sono erronee. Ma, come abbiamo visto nel § 16, se il volume o la pressione di un sistema sono mantenuti costanti i fenomeni procedono come se il calore fosse una sostanza che può solo spostarsi nello spazio, ma non può né essere creata, né essere distrutta. Se il volume del sistema è costante, la quantità di calore deve essere identificata con l'energia interna, e se invece è costante la pressione, con l'entalpia del sistema. In entrambi i casi, le basi matematiche della teoria di Fourier restano valide, benché la teoria fisica moderna non abbia più nulla in comune con le considerazioni dalle quali partiva Fourier stesso.

Nel seguito supporremo che il trasferimento di calore venga realizzato esclusivamente per mezzo di scambio di calore ma a determinate condizioni. Si impone in primo luogo che non vi sia convezione. Nei corpi solidi questo si realizza spontaneamente, mentre nei liquidi e nei gas bisogna preoccuparsi che venga eliminata la convezione, ad esempio, riscaldando questi corpi dall'alto. Nello stesso modo si devono poter trascurare le perdite di calore dovute all'irraggiamento. Supporremo infine che il volume del sistema resti costante, di modo che non si verifichino spostamenti di materia nel processo di trasferimento di calore. Limitiamoci, infine, a considerare solo problemi unidimensionali, in cui la temperatura di un corpo, oltre al tempo, dipende solo da una coordinata spaziale.

2. Nella teoria matematica del calore, la propagazione viene assimilata ad un flusso di fluido. *Si dice densità di flusso termico, il vettore j coincidente in direzione e senso con la direzione ed il senso di propagazione del calore e numericamente uguale alla quantità di calore che attraversa, in un secondo, un'area di un centimetro quadrato perpendicolare alla direzione del flusso termico.* Vogliamo stabilire l'equazione differenziale per la pro-

pagazione unidimensionale del calore corrispondente alla definizione del vettore j.

Supponiamo di avere un mezzo illimitato in cui si propaga calore in una direzione parallela all'asse X. Nel caso generale le proprietà del mezzo possono variare lungo la stessa direzione ed inoltre esse possono variare nel tempo. Pertanto la densità di flusso termico j va considerata come una funzione della coordinata x e del tempo t: $j = j(x, t)$. Isoliamo mentalmente nel mezzo un prisma o un cilindro infinitamente lungo le cui generatrici siano parallele all'asse X, e consideriamo un tratto infinitamente piccolo AB di questo cilindro, di lunghezza dx (fig. 40). Indichiamo con S l'area della

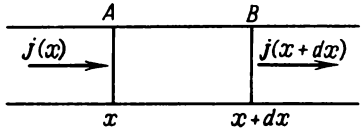

Fig. 40.

sezione trasversale del cilindro. La quantità di calore che entra nel cilindro AB in un tempo dt attraverso la base A di coordinata x, è uguale a $j(x)\, S\, dt$. La quantità di calore, che esce nello stesso tempo attraverso la base B, sarà uguale a $j(x + dx)\, S\, dt$. Dato che per ipotesi attraverso la superficie laterale del cilindro il calore non entra, la quantità di calore totale che entra durante il tempo dt nel tratto considerato è uguale a

$$[j(x) - j(x + dx)]\, S\, dt = -\frac{\partial j}{\partial x}\, S\, dx\, dt.$$

Ma questo calore può essere espresso con $dM \cdot c_v dT$, dove $dM = \rho S\, dx$ è la massa del cilindro AB, c_v il calore specifico e dT l'incremento di temperatura. Uguagliando le due espressioni e riducendo, otteniamo

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \tag{52.1}$$

3. Ora è necessario stabilire una relazione tra la densità di flusso termico e la temperatura T del mezzo. L'esperienza dimostra che il flusso termico ha luogo solo se la temperatura dell'ambiente varia da punto a punto. Il calore si propaga sempre nella direzione delle temperature decrescenti. Il caso più semplice è quello di una lamina omogenea infinita di spessore l. Se su un lato della lamina è mantenuta la temperatura T_1 e sull'altro la temperatura T_2, e se $T_1 > T_2$, l'esperienza mostra che *il flusso termico è proporzionale alla differenza di temperatura $T_1 - T_2$ e inversamente proporzionale allo spessore della lamina l.* Matematicamente questo risultato può es-

sere espresso con l'equazione

$$j = \varkappa \frac{T_1 - T_2}{l}, \tag{52.2}$$

dove $\varkappa$ è una costante positiva dipendente solo dal materiale della lamina e dal suo stato fisico. Questa costante è detta *coefficiente di conducibilità termica*.

Supponiamo che la lamina sia infinitamente sottile. Se l'asse X è diretto verso le temperature decrescenti, $l = dx$, $T_1 = T(x)$, $T_2 = T(x + dx)$,

$$\frac{T_2 - T_1}{l} = \frac{T(x + dx) - T(x)}{dx} = \frac{\partial T}{\partial x},$$

e la formula (52.2) diventa

$$j = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{52.3}$$

L'espressione (52.3) resta valida anche nel caso in cui l'asse X sia diretto verso temperature crescenti, poiché in questo caso $l = -dx$, $T_1 = T(x + dx)$, $T_2 = T(x)$. Quest'espressione è valida anche nel caso generale di un mezzo non omogeneo a ripartizione arbitraria della temperatura, nel caso di un mezzo stratificato o anche di un mezzo le cui proprietà e temperatura sono funzioni di tutte e tre le coordinate spaziali x, y, z. È sufficiente, nel punto considerato, orientare l'asse X nel senso della variazione massima di temperatura (crescente o decrescente) e considerare uno strato infinitamente sottile perpendicolare a questa direzione. Questo strato può essere considerato come omogeneo e ad esso è applicabile la formula (52.3). Il coefficiente di conducibilità termica $\varkappa$ sarà funzione di tutte e tre le coordinate spaziali x, y, z. Nel nostro problema unidimensionale esso dipenderà da una sola coordinata spaziale x, $\varkappa = \varkappa(x)$.

Se sostituiamo l'espressione (52.3) nella formula (52.1), otteniamo

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{52.4}$$

Quest'equazione è detta *equazione del calore*. Nel caso particolare in cui il mezzo sia omogeneo ed il coefficiente $\varkappa$ non dipenda dalla temperatura, essa assumerà la seguente forma:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{52.5}$$

ovvero

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{52.6}$$

dove

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho c_v}. \tag{52.7}$$

La costante χ si dice *coefficiente di conducibilità termica del mezzo.*

Il mezzo può contenere *sorgenti di calore.* Ad esempio il calore può essere sviluppato in conseguenza del passaggio di una corrente elettrica o per disintegrazione radioattiva. Tali sorgenti non sono state tenute in considerazione. Per tenerne conto, introduciamo la grandezza q uguale alla quantità di calore sviluppata in un secondo dalle sorgenti, per unità di volume del mezzo. Allora invece dell'equazione (52.1) sarà necessario scrivere

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q. \tag{52.8}$$

Di conseguenza, si debbono modificare anche le altre equazioni.

4. Nel caso generale in cui le proprietà e la temperatura del mezzo dipendano da tutte e tre le coordinate spaziali x, y, z, l'equazione del calore, che esprime il bilancio del calore ripartito nel corpo, assume la seguente forma:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}\right) + q. \tag{52.9}$$

Una soluzione analitica di quest'equazione può essere ottenuta solo nei casi più semplici; tra questi i più importanti sono i casi in cui il mezzo e la ripartizione della temperatura possiedono *una simmetria sferica* o *cilindrica.* Pertanto non risolveremo l'equazione (52.9) ma ci limiteremo a questi due casi. Invece del sistema di coordinate cartesiane useremo i *sistemi di coordinate sferiche e cilindriche*, che sono più convenienti.

Consideriamo dapprima il caso di una simmetria sferica. Il vettore densità di flusso termico j è orientato lungo il raggio e la sua lunghezza dipende dal tempo t e dalla distanza r. Descriviamo attorno al centro di simmetria due sfere concentriche di raggi r ed $r + dr$ (fig. 41). La quantità di calore che entra, in un tempo dt, nello spazio tra queste sfere attraverso la superficie interna è uguale a $j(r) \cdot 4\pi r^2 dt$. La quantità di calore che esce nello stesso tempo attraverso la seconda sfera è $j(r + dr) \cdot 4\pi(r + dr)^2 dt$. Queste due espressioni vengono scritte nella forma $4\pi(jr^2)_r dt$ e $4\pi(jr^2)_{r+dr} dt$ per sottolineare che si tratta della stessa funzione jr^2 ma a differenti valori della variabile indipendente, r e $r + dr$. La loro differenza

$$4\pi[(jr^2)_r - (jr^2)_{r+dr}]dt = -4\pi\frac{\partial}{\partial r}(r^2 j)dr\,dt$$

dà la quantità di calore che affluisce nello strato sferico considerato dallo spazio circostante in un intervallo dt. In presenza di sorgenti deve essere ag-

giunta la quantità di calore fornito

$$4\pi q r^2 \, dr \, dt.$$

La variazione della quantità di calore nello strato può essere espressa nella

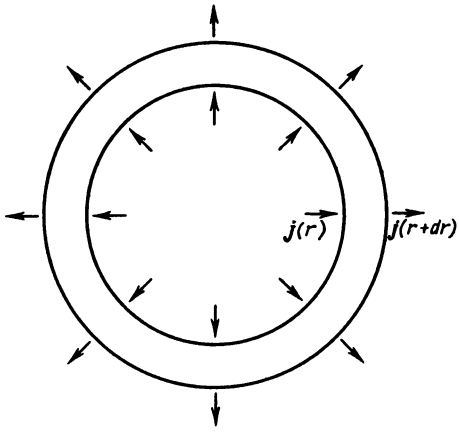

Fig. 41.

forma $\rho \cdot 4\pi r^2 dr \cdot c_v dT$. Pertanto l'equazione di bilancio sarà

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j) + q. \tag{52.10}$$

Al posto della relazione (52.3) è necessario scrivere $j = -\varkappa \dfrac{\partial T}{\partial r}$, di modo che

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varkappa r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q. \tag{52.11}$$

Ragionamenti analoghi vengono sviluppati nel caso di una simmetria cilindrica. Indicando con r la distanza dall'asse di simmetria, otteniamo

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rj) + q, \tag{52.12}$$

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varkappa r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q. \tag{52.13}$$

5. All'equazione del calore è necessario aggiungere una relazione generale che deve essere verificata sulla frontiera di separazione di due mezzi arbitrari. Questa *condizione ai limiti* consiste nell'imporre che da entrambi i

lati della frontiera le componenti normali del vettore j siano uguali. Chiamiamo AB il confine di separazione tra due mezzi ed n il vettore unitario della normale a questa frontiera tracciato, ad esempio, dal primo mezzo al secondo (fig. 42). Tagliamo mentalmente un cilindro infinitamente piccolo

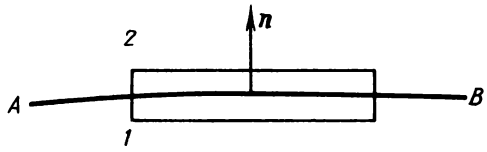

Fig. 42.

a generatrici perpendicolari alla frontiera di separazione, con le basi situate ciascuna in uno dei due mezzi. L'altezza h di questo cilindro deve essere un infinitesimo di ordine superiore rispetto alle dimensioni lineari delle basi. Stabilite queste condizioni, si può trascurare il flusso termico attraverso la superficie laterale del cilindro. Se S è l'area di base, la quantità di calore che entra nel cilindro in un secondo, sarà uguale a

$$[j_n^{(1)} - j_n^{(2)}]S.$$

Questa quantità, così come la quantità di calore contenuta nel cilindro, deve essere proporzionale al suo volume Sh, cioè per $h \to 0$ essa deve annullarsi. Dunque, al limite, se entrambe le basi del cilindro si fondono l'una con l'altra sulla frontiera AB, deve essere

$$j_n^{(1)} = j_n^{(2)}. \tag{52.14}$$

Ciò significa che *su ogni superficie di separazione di due mezzi la componente normale del vettore flusso termico è continua*. La dimostrazione implica che sulla superficie di separazione dei mezzi non ci siano sorgenti di calore la cui densità superficiale sia finita. Se tali sorgenti esistono, la componente normale del vettore j può presentare una discontinuità.

§ 53. *Problemi stazionari elementari di conduzione termica*

Tutti i problemi di conduzione termica possono essere divisi in problemi *stazionari* e *non stazionari*. *Sono detti stazionari i problemi in cui la temperatura T non varia nel tempo*. Essa è funzione solo delle coordinate spaziali, ed in questo caso $\partial T/\partial t = 0$. Nei problemi unidimensionali T dipende da una sola coordinata spaziale, cosicché non è necessario conservare alcun indice per le derivate parziali. Consideriamo problemi stazionari elementari e unidimensionali.

1. Distribuzione stazionaria della temperatura in una lamina infinita a facce parallele. Supponiamo di avere una lamina infinita di spessore l le cui facce siano mantenute a temperature costanti T_1 e T_2. Troviamo la distri-

buzione di temperatura T all'interno di questa lamina. Prendiamo l'asse X perpendicolare alla lamina e scegliamo l'origine delle coordinate sulla faccia 1 della lamina. Il coefficiente di conducibilità termica $\varkappa$ può dipendere dalla coordinata x, quindi l'equazione (52.4) diventa

$$\frac{d}{dx}\left(\varkappa \frac{dT}{dx}\right) = 0.$$

Da questa equazione segue che $\varkappa\, dT/dx =$ costante o, tenendo conto della (52.3), $j =$ costante. La costanza della densità di flusso termico è verificata indipendentemente dal fatto che la lamina sia omogenea o no. Consideriamo ora il caso più semplice di *una lamina omogenea*. In questo caso il coefficiente $\varkappa$ è costante e pertanto $dT/dx =$ costante. Indicando con A la costante ed integrando, otteniamo

$$T = Ax + B,$$

dove B è la seconda costante d'integrazione. La temperatura varia linearmente con la coordinata x, cioè nella direzione dello spessore della lamina. Le costanti A e B non dipendono assolutamente dal coefficiente di conducibilità termica, esse sono determinate dalle condizioni ai limiti. Per $x = 0$ deve essere $T = T_1$ e per $x = l$ $T = T_2$. Ciò porta al sistema d'equazioni

$$T_1 = B, \qquad T_2 = Al + B.$$

Determinando da questo sistema le costanti A e B, troviamo la distribuzione di temperatura all'interno della lamina

$$T = \frac{T_2 - T_1}{l}\, x + T_1. \tag{53.1}$$

2. Distribuzione stazionaria della temperatura tra due sfere concentriche. Indichiamo con r_1 il raggio della sfera interna e con r_2 quello della sfera esterna. Lo spazio tra le sfere è riempito da un mezzo il cui coefficiente di conducibilità termica può dipendere da r. Dalla (52.11) risulta che in assenza di sorgenti di calore nel mezzo, la distribuzione della temperatura viene descritta mediante l'equazione

$$\frac{d}{dr}\left(\varkappa r^2 \frac{dT}{dr}\right) = 0.$$

Quest'equazione dà $\varkappa r^2 dT/dr =$ costante. Dunque, *la densità di flusso termico* $j = -\varkappa dT/dr$ *varia in modo inversamente proporzionale al quadrato della distanza* r. Questo risultato è corretto poiché il flusso termico attraverso una sfera di raggio r è uguale a $4\pi r^2 j$, e questo flusso deve essere lo stesso per tutte le sfere. Supponiamo ora che il mezzo tra le sfere sia *omogeneo*. Allora il coefficiente $\varkappa$ sarà costante e pertanto $r^2 dT/dr =$ costante.

Indicando la costante con $-A$ otteniamo $dT/dr = -A/r^2$ e dopo integrazione

$$T = \frac{A}{r} + B.$$

Le costanti d'integrazione A e B saranno determinate dai valori che la temperatura T assume sulle frontiere dello strato sferico. Ciò conduce al seguente sistema d'equazioni:

$$T_1 = \frac{A}{r_1} + B, \qquad T_2 = \frac{A}{r_2} + B.$$

Determinando da questo sistema le costanti A e B, troviamo la distribuzione di temperatura tra le sfere

$$T = \frac{r_2 T_2 - r_1 T_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (T_1 - T_2)}{r_2 - r_1} \frac{1}{r}. \tag{53.2}$$

3. Distribuzione stazionaria di temperatura tra due cilindri concentrici infinitamente lunghi. Indichiamo con r_1 il raggio del cilindro interno e con r_2 il raggio del cilindro esterno. Le loro temperature T_1 e T_2 sono mantenute costanti. La distribuzione della temperatura tra i cilindri è determinata allo stesso modo che nel caso precedente. Se il mezzo tra i cilindri è *omogeneo*, si ottiene

$$T = \frac{T_1 \ln r_2 - T_2 \ln r_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} + \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r. \tag{53.3}$$

Problemi

1. Una sfera d'uranio di raggio $R = 10$ cm messa in un recipiente pieno d'acqua, viene irradiata da un flusso uniforme di neutroni. In conseguenza delle reazioni di fissione dei nuclei d'uranio, nella sfera viene liberata un'energia $q = 100$ W/cm^3. La temperatura dell'acqua $T = 373$ K, la conducibilità termica dell'uranio è $\varkappa = 400$ W/(m · K · s). Determinare la distribuzione stazionaria della temperatura nella sfera, nonché la temperatura al suo centro.

Soluzione. Nel caso stazionario $\partial T/\partial t = 0$. In questo caso dopo la prima integrazione dell'equazione (52.11) (q = costante) otteniamo

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{q}{3\varkappa} r + \frac{C}{r^2}.$$

La costante d'integrazione C dev'essere uguale a zero, poiché in caso contrario al centro della sfera la derivata dT/dr sarebbe infinita. Integrando una seconda volta e tenendo conto della condizione ai limiti $T = T_0$ per $r = R$, otteniamo

$$T = T_0 + \frac{q}{6\varkappa}(R^2 - r^2).$$

La temperatura al centro della sfera è uguale a

$$T_C = T_0 + \frac{qR^2}{6\varkappa} = 790 \text{ K}.$$

2. Lungo un filo cilindrico omogeneo non isolato passa una corrente elettrica continua. Calcolare la distribuzione stazionaria della temperatura all'interno del filo conduttore se la sua superficie è mantenuta a temperatura costante T_0.

Risposta. $T = T_0 + \frac{I^2\rho}{4\pi^2R^4\varkappa}(R^2 - r^2)$, dove I è l'intensità di corrente, ρ la resistenza specifica del filo, R il raggio del filo e r la distanza dal suo asse. Tutte le grandezze sono espresse nel sistema di unità CGS.

§ 54. *Problemi non stazionari. Teorema di unicità*

1. Supponiamo che il mezzo nel quale si propaga il calore sia *omogeneo*, cioè tutti i parametri del mezzo $\varkappa$, ρ, c_v non dipendano dalle coordinate. Supponiamo inoltre che questi parametri non dipendano né dal tempo né dalla temperatura, cioè siano *costanti*. Quando la temperatura T dipende da una sola coordinata spaziale x e dal tempo, l'equazione del calore, in presenza di sorgenti di calore, ha la forma (52.8) e, tenendo conto della (52.3),

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q(x, t). \tag{54.1}$$

Si suppone che la « densità di potenza » q delle sorgenti di calore sia una funzione conosciuta della coordinata e del tempo. Tuttavia, la soluzione dell'equazione (54.1) non è ancora univocamente definita. Ad essa debbono essere aggiunte le cosiddette *condizioni iniziali* e quelle *ai limiti*, che sono le seguenti.

La condizione iniziale definisce la temperatura di tutto il corpo ad un istante dato, che è comodo scegliere come origine dei tempi. Questa condizione può essere scritta nella forma

$$T_{t=0} = f(x), \tag{54.2}$$

dove $f(x)$ è una funzione assegnata della coordinata x. Le condizioni ai limiti definiscono la temperatura alla frontiera in ogni istante. Nel caso unidimensionale il mezzo ha la forma di una lamina a facce parallele $x = 0$ e $x = l$. Pertanto le condizioni ai limiti vengono indicate nella forma

$$\begin{aligned} T_{x=0} &= \varphi_1(t), \\ T_{x=l} &= \varphi_2(t), \end{aligned} \tag{54.3}$$

dove $\varphi_1(t)$ e $\varphi_2(t)$ sono funzioni conosciute del tempo.

2. L'unicità della soluzione del problema limite formulato è dovuta al fatto che il coefficiente χ è una quantità *sostanzialmente positiva*. Per dimostrare l'unicità della soluzione ammettiamo che l'equazione (54.1) abbia due soluzioni: $T_1(x, t)$ e $T_2(x, t)$ che soddisfano la condizione iniziale (54.2) e le condizioni limite (54.3). Allora

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + q/\rho c, \qquad \frac{\partial T_2}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + q/\rho c.$$

Sottraendo membro a membro ed introducendo la notazione $\Theta = T_1 - T_2$, otteniamo

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}, \tag{54.4}$$

cioè la funzione $\Theta(x, t)$ soddisfa l'equazione del calore in assenza di sorgenti. Per ipotesi, questa funzione soddisfa le condizioni iniziali e ai limiti:

$$\Theta_{t=0} = 0 \qquad \text{per tutti gli } x, \tag{54.5}$$

$$\left.\begin{aligned} \Theta_{x=0} &= 0, \\ \Theta_{x=l} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{per tutti i } t. \tag{54.6}$$

Consideriamo l'integrale $I(t) = \int_0^l \Theta^2 dx$. È evidente che esso non può essere negativo. Inoltre, tenendo conto della (54.5), $I(0) = 0$. Calcoliamo la derivata dell'integrale $I(t)$ rispetto al tempo

$$\frac{dI}{dt} = 2\int_0^l \Theta \frac{\partial \Theta}{\partial t} dx = 2\chi \int_0^l \Theta \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} dx.$$

Integrando per parti, otteniamo

$$\frac{dI}{dt} = 2\chi\Theta \frac{\partial \Theta}{\partial x}\bigg|_0^l - 2\chi \int_0^l \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x}\right)^2 dx.$$

Il primo termine del secondo membro s'annulla in virtù delle condizioni ai limiti (54.6). Il secondo termine è negativo o uguale a zero, poiché $\chi > 0$.

Dunque, $\frac{dI}{dt} \leqslant 0$. Con il passar del tempo l'integrale può solo decrescere o restare costante. Dato che l'integrale non può diminuire poiché dev'essere $I(0) = 0$, $I(t) \geqslant 0$, l'unica soluzione valida è $dI/dt = 0$, cioè $I(t) =$ costante $= I(0) = 0$. Ciò è possibile se e solo se $\Theta(x, t) \equiv 0$, cioè $T_1(x, t) \equiv T_2(x, t)$. L'unicità della soluzione viene così dimostrata.

Ragionando nello stesso modo, è facile dimostrare che il teorema di unicità vale anche per i problemi che presentano una simmetria cilindrica o sferica, nonché per i problemi concernenti corpi di forma arbitraria quando T dipende da tutte le coordinate spaziali. La dimostrazione procede nello stesso modo, solo che al posto degli integrali semplici bisogna utilizzare integrali di volume e di superficie. Questa dimostrazione non rientra nel nostro corso.

Se mediante un metodo qualunque si riesce a trovare la soluzione dell'equazione del calore, che soddisfa le condizioni iniziali e ai limiti imposte, il teorema di unicità permette di affermare che questa è la soluzione cercata. Nel § 56 riportiamo alcuni esempi di utilizzazione di questo metodo.

3. Possono anche esistere problemi in cui l'unicità della soluzione è dovuta ad altre ragioni. A titolo d'esempio consideriamo il seguente problema.

Due corpi termoisolati 1 e 2 a temperature differenti sono collegati tra loro con una sbarra termoconducente omogenea, la cui superficie laterale è anch'essa termoisolata. Le temperature iniziali dei corpi sono uguali a T_{10} e T_{20} rispettivamente. Determinare la legge di variazione della temperatura di questi corpi nel tempo.

Formulato in questo modo, il problema ha ancora un carattere molto indeterminato. Per eliminare l'indeterminatezza supponiamo prima di tutto che la conducibilità termica di entrambi i corpi sia molto grande (matematicamente infinitamente grande). Allora la temperatura tra le differenti parti del sistema diverrà la stessa in modo istantaneo. Pertanto, in ogni istante di tempo t, si può dire che i corpi 1 e 2 hanno temperature determinate $T_1(t)$ e $T_2(t)$. Ma ciò non è ancora sufficiente a rendere il problema completamente determinato, perché è necessario introdurre alcune supposizioni supplementarie rispetto alla sbarra. Il flusso termico attraverso la sezione trasversale della sbarra dipenderà dalla distribuzione iniziale di temperatura. Se la temperatura iniziale della sbarra è uguale a T_{10}, sulla frontiera di separazione con il corpo 1 all'istante iniziale non ci sarà alcun flusso termico, mentre sulla superficie di contatto con il corpo 2 il flusso termico sarà massimo. Se la sbarra ha una temperatura intermedia tra T_{10} e T_{20}, il flusso termico iniziale varierà in un certo modo lungo la sbarra da una sezione trasversale all'altra. Supponiamo però che la capacità termica della sbarra sia trascurabile rispetto alle capacità termiche dei corpi C_1 e C_2. Dopo un certo tempo si stabilirà una caduta di temperatura uniforme tale che il flusso termico non varierà lungo la sbarra. Durante questo stesso intervallo di tempo, le temperature dei corpi 1 e 2 non varieranno, a causa delle loro grandi capacità termiche. Pertanto si può fare astrazione dal processo di stabilizzazione del flusso termico nella sbarra e considerare che dall'inizio il flusso termico lungo la sbarra è lo stesso in tutte le sezioni trasversali. In questo caso il problema diventa matematicamente determinato, cioè univoco. Per fissare le idee, supponiamo che $T_1 > T_2$. Il flusso termico lungo la sbarra dal corpo 1 al corpo 2 è uguale a

$$\varkappa S \frac{T_1 - T_2}{l},$$

dove S è l'area della sezione trasversale della sbarra ed l la sua lunghezza. Questo flusso è numericamente uguale alla velocità di diminuzione $-dQ_1/dt$ del calore nel corpo 1 o alla velocità d'incremento $+dQ_2/dt$ del calore nel corpo 2. Considerando le capacità termiche C_1 e C_2 costanti, si può scrivere $Q_1 = C_1 T_1$, $Q_2 = C_2 T_2$. Ciò conduce alle equazioni

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} = -\varkappa S \frac{T_1 - T_2}{l}, \qquad C_2 \frac{dT_2}{dt} = \varkappa S \frac{T_1 - T_2}{l}. \tag{54.7}$$

Addizionando membro a membro queste equazioni, otteniamo

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} + C_2 \frac{dT_2}{dt} = 0,$$

da cui, dopo l'integrazione, $C_1 T_1 + C_2 T_2 =$ costante. Quest'equazione esprime la conservazione della quantità di calore totale contenuto nei corpi 1 e 2. All'istante iniziale $T_1 = T_{10}$, $T_2 = T_{20}$, e pertanto

$$C_1 T_1 + C_2 T_2 = C_1 T_{10} + C_2 T_{20}. \tag{54.8}$$

Quest'equazione è insufficiente per la determinazione delle incognite T_1 e T_2. Per trovare l'equazione mancante risolviamo le equazioni (54.7) rispetto alle derivate dT_1/dt e dT_2/dt e sottraiamo membro per membro un'equazione dall'altra. Otteniamo

$$\frac{d(T_1 - T_2)}{dt} = -\frac{T_1 - T_2}{\tau}, \tag{54.9}$$

dove è introdotta la notazione

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\varkappa S}{l}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right). \tag{54.10}$$

La costante τ ha la dimensione di un tempo. Integrando l'equazione (54.9), otteniamo

$$T_1 - T_2 = Ae^{-\frac{t}{\tau}}.$$

La differenza di temperatura $T_1 - T_2$ decresce nel tempo secondo una legge esponenziale. Durante il tempo τ questa differenza decresce di e volte. Pertanto τ caratterizza l'intervallo di tempo entro cui si stabilisce l'equilibrio termico tra i corpi 1 e 2. Esso si chiama *tempo di rilassamento* o *durata di equiparazione delle temperature* dei corpi presi in esame. La costante d'integrazione A è calcolata dalle condizioni iniziali: $T_1 = T_{10}$, $T_2 = T_{20}$ per $t = 0$; da questo otteniamo

$$T_1 - T_2 = (T_{10} - T_{20})e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{54.11}$$

Risolvendo ora il sistema di equazioni (54.8) e (54.11), otteniamo

$$\begin{cases} T_1 = \dfrac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} + \dfrac{C_2}{C_1 + C_2}(T_{10} - T_{20})e^{-\frac{t}{\tau}}, \\[2ex] T_2 = \dfrac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} - \dfrac{C_1}{C_1 + C_2}(T_{10} - T_{20})e^{-\frac{t}{\tau}}. \end{cases} \tag{54.12}$$

Per $t \gg \tau$ i termini esponenziali di queste espressioni diventano trascurabili e le formule (54.12) si trasformano nella nota espressione che determina la « temperatura di miscela ».

Problemi

1. Calcolare lo spessore di ghiaccio che si forma in un tempo assegnato sulla superficie calma di un lago. Supporre che la temperatura T dell'aria circostante sia sempre costante ed uguale alla temperatura della superficie esterna del ghiaccio ($T < T_f$, dove T_f è la temperatura di fusione del ghiaccio).

Soluzione. Indichiamo con x lo spessore dello strato di ghiaccio formatosi all'istante t. Se il ghiaccio si forma in modo non molto rapido, come generalmente avviene nella realtà, nello strato di ghiaccio si stabilirà una diminuzione lineare di temperatura da T_f a T. In questo caso il calore ceduto all'esterno da un'unità di superficie del ghiaccio nel tempo dt è

$$\varkappa \frac{T_f - T}{x} dt.$$

Questa stessa quantità può essere espressa nella forma $q\rho dx$, dove dx è lo spessore di ghiaccio formatosi durante il tempo dt, ρ è la densità e q il calore specifico di fusione del ghiaccio. Questo conduce all'equazione

$$\varkappa \frac{T_f - T}{x} dt = q\rho\, dx.$$

Moltiplicando per x ed integrando, otteniamo

$$\varkappa(T_f - T)t = \frac{1}{2} q\rho x^2 + A.$$

Prendiamo come origine dei tempi l'istante in cui la formazione del ghiaccio sulla superficie d'acqua è appena cominciata. Allora $x = 0$ per $t = 0$, e pertanto $A = 0$. In definitiva otteniamo

$$x = \sqrt{\frac{2\varkappa(T_f - T)t}{q\rho}}. \tag{54.13}$$

Per il ghiaccio $\varkappa = 2{,}22 \cdot 10^5$ erg/(s · cm · K), $q = 3{,}35 \cdot 10^9$ erg/g, $\rho = 0{,}9$ g/cm^3. Supponiamo che la temperatura dell'aria circostante sia uguale a $-10°$ C. Utilizzando questi dati, è facile calcolare che durante un giorno ($t = 86\ 400$ s) si forma uno strato di ghiaccio di spessore $x \approx 11{,}3$ cm.

2. Un blocco sferico di ghiaccio (con un raggio iniziale $R_0 = 1$ cm) è immerso in una grande massa d'acqua a 10° C. Supponendo che il trasferimento di calore in un liquido avvenga solo per conduzione, calcolare il tempo τ che il ghiaccio impiega per fondere completamente. La conducibilità termica dell'acqua è $\varkappa = 6 \cdot 10^{\pm 3}$ J/(cm · K), il calore specifico di fusione del ghiaccio $q = 330$ J/g.

Soluzione. Se lo scioglimento del ghiaccio procede in modo non molto rapido, la distribuzione istantanea di temperatura nell'acqua circostante sarà la stessa che in uno stato stazionario con gli stessi valori limite di temperatura. Secondo la formula (53.2), la distribuzione di temperatura, nel caso considerato, ha la seguente forma:

$$T = T_\infty + \frac{R}{r}(T_0 - T_\infty),$$

dove R è il valore istantaneo del raggio del blocco di ghiaccio, T_0 e T_∞ sono le temperature costanti dell'acqua sulla superficie della sfera e all'infinito (secondo le condizioni del problema $T_\infty - T_0 = 10$ K). La quantità di calore fornita alla sfera dall'acqua circostante durante il tempo dt è uguale a

$$4\pi r^2 \varkappa \frac{dT}{dr} dt = 4\pi\varkappa R(T_\infty - T_0)dt.$$

Questo calore è speso per fondere del ghiaccio e pertanto può anche essere presentato con la seguente espressione:

$$-q\,dm = -4\pi R^2 \rho_g q\, dR.$$

Uguagliando le espressioni, otteniamo

$$\varkappa(T_\infty - T_0)dt = -\rho_g qRdR.$$

Integrando, troviamo il tempo di fusione del ghiaccio

$$\tau = \frac{\rho_g qR_0^2}{2\varkappa(T_\infty - T_0)} \approx 2480 \text{ s} \approx 40 \text{ min}.$$

§ 55. *Principio di sovrapposizione delle temperature. Onde di temperatura*

1. L'equazione del calore (52.6) è *lineare ed omogenea*. In conseguenza di ciò si ha una importante proprietà delle sue soluzioni, detta *principio di sovrapposizione* delle perturbazioni di temperatura. Ammettiamo che $T_1(x, t)$ e $T_2(x, t)$ siano due soluzioni dell'equazione (52.6), cioè

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial T_2}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}.$$

Sommando membro a membro queste relazioni, otteniamo

$$\frac{\partial(T_1 + T_2)}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2(T_1 + T_2)}{\partial x^2}.$$

Di qui è evidente che anche la somma $T = T_1 + T_2$ è una soluzione dell'equazione (52.6). *La somma di un numero arbitrario di soluzioni dell'equazione del calore è essa stessa una soluzione della stessa equazione.* Questo teorema matematico esprime il seguente fatto fisico. *Supponiamo che $T_1(x, t)$, $T_2(x, t)$, ... siano delle possibili distribuzioni di temperatura in un mezzo. Allora anche la loro somma $T = T_1(x, t) + T_2(x, t) + \ldots$ rappresenta una possibile distribuzione di temperatura nello stesso mezzo.* È proprio questa proposizione che costituisce il principio di sovrapposizione delle perturbazioni di temperatura.

Per un'interpretazione corretta e per l'applicazione del principio di sovrapposizione è necessario tener conto del fatto che le proprietà dei mezzi reali, in particolare il coefficiente χ, variano con la temperatura. Dato che non ne abbiamo tenuto conto nella dimostrazione precedente, la temperatura $T = T_1 + T_2 + \ldots$ può risultare, ad esempio, tanto alta che il corpo solido fonda o evapori. Allora la soluzione $T = T_1 + T_2 + \ldots$ perderà ogni senso. Quindi, l'equazione del calore conserva le proprietà di linearità e di omogeneità solo approssimativamente in un certo intervallo di temperature in cui il coefficiente di conducibilità termica χ è costante. L'estensione di questo intervallo di temperatura dipende tanto

dal mezzo stesso che dal grado di precisione richiesto nel calcolo. Il principio di sovrapposizione è valido solo se tutte le temperature T_1, T_2, ... nonché la loro somma si trovano all'interno di questo intervallo. All'infuori di questo intervallo il principio di sovrapposizione non è valido. L'importanza del principio di sovrapposizione sta nel fatto che esso permette di « costruire » nuove soluzioni in base alle soluzioni note dell'equazione del calore.

2. È ovvio che il teorema inverso a quello ora dimostrato, non è valido. La somma $T = T_1 + T_2$ può essere soluzione dell'equazione del calore (52.6), ma i termini T_1 e T_2 possono non essere soluzioni di quest'equazione. Formalmente, si possono introdurre matematicamente *soluzioni complesse*. Supponiamo che T sia una funzione complessa che soddisfa l'equazione (52.6). Dividiamola in parti reale e immaginaria $T = T_1 + iT_2$, dove T_1 e T_2 sono quantità reali. Sostituendo quest'espressione nell'equazione (52.6) e separando la parte reale da quella immaginaria, otteniamo

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}\right) + i\left(\frac{\partial T_2}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}\right) = 0.$$

Ma un numero complesso è uguale a zero, se e solo se sono uguali a zero separatamente le sue parti reale ed immaginaria, cioè

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = 0, \qquad \frac{\partial T_2}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = 0.$$

Quindi, se la funzione complessa $T = T_1 + iT_2$ è soluzione dell'equazione del calore, le funzioni reali T_1 e T_2 sono anch'esse soluzioni della stessa equazione. La validità di quest'affermazione è dovuta al fatto che le variabili x e t, nonché il coefficiente χ, sono *quantità reali*. Quest'affermazione è valida per tutte le equazioni differenziali lineari omogenee a coefficienti reali e fornisce spesso un metodo comodo di determinazione delle soluzioni reali di tali equazioni. Illustriamo ciò con l'esempio delle cosiddette *onde di temperatura*. Questo problema potrebbe essere studiato con funzioni reali, ma questo metodo sarebbe ingombrante ed innaturale.

3. Se in un certo punto del mezzo la temperatura varia periodicamente col tempo ciò condurrà a variazioni periodiche di temperatura in tutti gli altri punti del mezzo. Consideriamo un caso elementare in cui il mezzo è omogeneo e riempie un semispazio limitato dal piano $x = 0$. L'asse X è orientato verso l'interno del mezzo perpendicolarmente al suo limite. Supponiamo che la temperatura sulla superficie di questo mezzo vari nel tempo secondo una legge sinusoidale o cosinusoidale, oscillando attorno ad un valore medio. Questo valore medio può sempre essere preso uguale a zero, se lo si sceglie, per convenzione, come origine delle temperature. Così faremo. Per facilitare le ricerche delle soluzioni periodiche dell'equazione del

calore è comodo sostituire il seno o coseno con una funzione esponenziale complessa, e poi con l'aiuto della nota formula di Eulero (1707-1783)

$$e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha \tag{55.1}$$

ripassare alle quantità reali. Consideriamo la funzione complessa

$$T = T_0 e^{i(\omega t - kx)}, \tag{55.2}$$

dove T_0, ω e k sono costanti. Determiniamo per quali valori di queste costanti la funzione (55.2) sarà soluzione dell'equazione del calore. Derivando otteniamo

$$\frac{\partial T}{\partial t} = i\omega T_0 e^{i(\omega t - kx)} = i\omega T,$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -k^2 T_0 e^{i(\omega t - kx)} = -k^2 T.$$

Sostituendo queste espressioni nell'equazione (52.6) e riducendo, otteniamo

$$i\omega = -\chi k^2. \tag{55.3}$$

Se questa condizione è verificata, la funzione (55.2) sarà soluzione dell'equazione (52.6), quale che sia la costante T_0. Imponiamo che la costante ω sia reale e positiva. Allora la costante k sarà complessa e può avere due valori

$$k = \sqrt{-i\frac{\omega}{\chi}} = \pm\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,(1 - i). \tag{55.4}$$

In conseguenza di ciò l'espressione (55.2) diventerà

$$T = T_0 e^{\mp\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x}\, e^{i(\omega t \mp \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x)}. \tag{55.5}$$

Qui ci sono due e non quattro soluzioni, poiché il segno superiore deve essere combinato con quello superiore, ed il segno inferiore con quello inferiore. Di queste due soluzioni una deve essere scartata per ragioni fisiche. Le oscillazioni di temperatura, generate sulla superficie del mezzo, sono trasmesse all'interno di esso. È naturale che queste oscillazioni si debbano *smorzare* e non rinforzare allontanandosi dalla superficie. Al segno più nella formula (55.5) corrisponde il fattore esponenziale $e^{+\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x}$, che tende all'infinito per $x \to \infty$. Questo segno non soddisfa le condizioni del problema ed è necessario conservare solo il segno meno. Inoltre, è necessario passare alla forma reale della soluzione poiché solo queste soluzioni hanno significato fisico. Come è stato dimostrato prima, ogni soluzione complessa equivale a due soluzioni reali. La soluzione complessa (55.5), utilizzando le

formule di Eulero, ci fornisce due soluzioni reali

$$T \equiv T_1 = T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x} \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\, x\right), \tag{55.6}$$

$$T \equiv T_2 = T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}x} \sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\, x\right). \tag{55.7}$$

Con la sostituzione diretta ci si potrebbe convincere che le soluzioni ottenute sono soluzioni dell'equazione (52.6); potrebbe allora sembrare superfluo passare per una soluzione intermedia complessa (55.5). Ma, come abbiamo già detto, questo metodo è complesso ed innaturale.

4. Esaminiamo il significato fisico delle soluzioni ottenute. Entrambe le soluzioni (55.6) e (55.7) sono dello stesso tipo: il seno può essere sempre trasformato in coseno mediante spostamento dell'origine del tempo. Pertanto è sufficiente esaminare solo una di queste soluzioni. Scegliamo, ad esempio, la soluzione (55.6).

Se fissiamo il valore di x, si vede che in ogni punto dello spazio la temperatura T effettua nel tempo oscillazioni armoniche di uguale periodo $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$. La fase di queste oscillazioni varia da un punto dello spazio a un altro. La superficie in cui la fase ha lo stesso valore

$$\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\, x = \text{cost} \tag{55.8}$$

è un piano parallelo alla superficie del mezzo. Questo piano non resta immobile, ma si sposta lungo l'asse X con una velocità v ben determinata. Pertanto le perturbazioni descritte con la soluzione (55.6) sono dette *onda di temperatura* e la costante v si chiama *velocità di fase* o semplicemente *velocità dell'onda*. Per trovare la velocità v è sufficiente derivare l'equazione (55.8)

$$v = \frac{dx}{dt} = \sqrt{2\chi\omega} = 2\sqrt{\frac{\pi\chi}{\tau}}\,. \tag{55.9}$$

La lunghezza λ dell'onda di temperatura è la distanza percorsa nel tempo τ. Essa è uguale a

$$\lambda = v\tau = 2\pi\sqrt{\pi\chi\tau}. \tag{55.10}$$

L'ampiezza A dell'onda di temperatura si smorza, come si vede dalla formula (55.6), lungo la direzione di propagazione secondo la legge esponenziale

$$A = T_0 e^{-\alpha x}, \tag{55.11}$$

dove

$$\alpha = \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} = \sqrt{\frac{\pi}{\chi\tau}} = \frac{2\pi}{\lambda}\,. \tag{55.12}$$

La costante α è detta *coefficiente di smorzamento dell'onda di temperatura*. Sulla distanza $l = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{2\pi}$ l'ampiezza decresce di e volte.

5. È facile determinare a quali condizioni iniziali e ai limiti soddisfa la soluzione (55.6). Queste condizioni si ottengono se nella (55.6) si pone prima $x = 0$, e poi $t = 0$. In questo modo troviamo

$$T_{x=0} = T_0 \cos \omega t, \tag{55.13}$$

$$T_{t=0} = T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x} \cos \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}\,x\,. \tag{55.14}$$

In base al teorema di unicità (§ 54), concludiamo che l'unica soluzione che soddisfa queste condizioni è la soluzione (55.6). A differenza della condizione ai limiti (55.13) la condizione iniziale (55.14) ha un carattere molto artificiale ed il problema fisico reale deve essere posto in un altro modo. È, ad esempio, possibile la seguente impostazione. All'istante $t = 0$ sulla superficie del mezzo vengono eccitate e poi mantenute, per un periodo di tempo illimitatamente lungo, le oscillazioni armoniche rappresentate dall'espressione (55.13). Poiché all'interno del mezzo non esistono sorgenti di calore, la distribuzione iniziale della temperatura può essere qualsiasi. È necessario determinare quali oscillazioni di temperatura ci saranno nel mezzo, passato un periodo di tempo abbastanza lungo. La risposta è data dalla formula (55.6). Infatti, dopo un tempo molto lungo tutte le oscillazioni di temperatura nel mezzo si smorzeranno, escluse le oscillazioni forzate mantenute da sorgenti di calore esterne, ed inoltre queste oscillazioni forzate debbono possedere la stessa periodicità delle oscillazioni sulla superficie di mezzo.

6. Applichiamo i risultati ottenuti al calcolo delle onde termiche eccitate nello strato superficiale della Terra dalle variazioni giornaliere ed annuali di temperatura della sua superficie. Supponiamo, per semplicità, che le oscillazioni siano armoniche. Le oscillazioni reali, evidentemente, non saranno armoniche, ma ciò non è molto importante. Infatti un'oscillazione periodica qualunque può essere ottenuta come sovrapposizione di oscillazioni armoniche i cui periodi sono multipli interi, ed inoltre le più importanti oscillazioni sono quelle di bassa frequenza, poiché il coefficiente di smorzamento cresce proporzionalmente alla radice quadrata della frequenza. I periodi di queste oscillazioni di bassa frequenza, nel nostro problema, sono di un anno e di un giorno rispettivamente. Le profondità di penetrazione delle onde di temperatura giornaliere ed annuali, secondo la formula

(55.12), sono collegate dalla seguente relazione:

$$\frac{l_{an}}{l_{gior}} = \sqrt{\frac{\tau_{an}}{\tau_{gior}}} = \sqrt{365} \approx 19.$$

Infatti, gli esperimenti hanno dimostrato che le oscillazioni di temperatura dovute al riscaldamento diurno della superficie terrestre ed al raffreddamento notturno non esercitano un'azione sulla temperatura della Terra già ad una profondità di ~ 1 m. Invece, le variazioni annuali di temperatura della superficie terrestre, dovute al suo riscaldamento estivo ed al raffreddamento invernale, non si osservano più alla profondità di ~ 20 m. A profondità giù grandi, la temperatura della Terra non dipende assolutamente dalle variazioni della temperatura sulla sua superficie. Tutto ciò corrisponde completamente alla valutazione teorica svolta. Osserviamo che la profondità di penetrazione delle onde di temperatura è trascurabile rispetto al raggio della Terra. Ecco perché nei calcoli si può trascurare completamente la sfericità della Terra e considerarla piana.

La teoria è confermata anche dai risultati sullo studio della velocità di propagazione delle onde termiche in prossimità della superficie terrestre. Le osservazioni hanno mostrato che la velocità di propagazione delle onde termiche, di periodo di 1 giorno, v_{gior}, è all'incirca 1 m/giorno, mentre la velocità delle onde, aventi periodo di un anno, è $v_{an} \approx 0{,}046$ m/giorno. Il rapporto di queste velocità è

$$\frac{v_{gior}}{v_{an}} \approx \frac{1}{0{,}046} \approx 22,$$

mentre secondo la teoria esso dovrebbe essere

$$\frac{v_{gior}}{v_{an}} = \sqrt{\frac{\tau_{an}}{\tau_{gior}}} = \sqrt{365} \approx 19.$$

Non ci si può aspettare una concordanza migliore dei risultati, tenendo anche conto del fatto che la Terra non è un mezzo omogeneo, come viene supposto dalla teoria.

§ 56. *Problema del raffreddamento di uno spazio semi-infinito*

1. Supponiamo che un mezzo omogeneo riempia uno spazio semi-infinito, limitato dal piano $x = 0$. All'istante iniziale $t = 0$, la temperatura del mezzo è dappertutto uniforme ed uguale a T_0. La temperatura sulla superficie del mezzo è mantenuta costante ed uguale a $T_1 \neq T_0$. Quindi,

nell'istante iniziale, la temperatura alla frontiera subisce un salto. Calcoliamo la distribuzione di temperatura $T(x, t)$ nel mezzo negli istanti successivi. Questo problema, posto e risolto da W. Thomson, è un tipico problema ai limiti, al quale è applicabile il teorema di unicità dimostrato nel § 54.

Dirigiamo l'asse X verso l'interno del mezzo, perpendicolarmente alla superficie. La distribuzione della temperatura è descritta dall'equazione del calore (52.6). Per trovare la soluzione che soddisfi le condizioni iniziali e ai limiti, utilizziamo prima il metodo delle dimensioni. Il problema consiste nel trovare una relazione tra le variabili T, x e t ed i parametri T_0, T_1, χ. Come si vede dall'equazione (52.6), il coefficiente χ ha la dimensione del quadrato di una lunghezza diviso per il tempo. Tenendone conto, è facile dimostrare con il metodo standard che dalle sei quantità T, x, t, T_0, T_1, χ si possono ottenere solo tre combinazioni adimensionate indipendenti, ad esempio $\frac{T}{T_0}, \frac{T_1}{T_0}, \frac{x}{\sqrt{\chi t}}$. Secondo la regola delle dimensioni, la distribuzione di temperatura nel mezzo può essere scritta sotto forma di una relazione funzionale tra queste combinazioni adimensionate. Ma la seconda di esse, T_1/T_0 è un numero puro e quindi si può non tenerne conto nella compilazione della relazione funzionale cercata. Quindi, dev'essere

$$\frac{T}{T_0} = F\left(\frac{x}{\sqrt{\chi t}}\right),$$

o anche

$$T = f(\xi), \tag{56.1}$$

dove

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{\chi t}}. \tag{56.2}$$

La forma esplicita della funzione f può essere determinata dall'equazione del calore (52.6). Derivando, otteniamo

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{df}{d\xi}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{df}{d\xi}\frac{1}{2\sqrt{\chi t}},$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{d^2 f}{d\xi^2}\frac{1}{2\sqrt{\chi t}}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{d^2 f}{d\xi^2}\frac{1}{4\chi t},$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{df}{d\xi}\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{1}{4}\frac{df}{\partial \xi}\frac{x}{t\sqrt{\chi t}}.$$

Sostituendo questi valori nell'equazione (52.6), dopo la riduzione otteniamo

$$\frac{d^2f}{d\xi^2} = -2\xi \frac{df}{d\xi}. \tag{56.3}$$

Indicando la derivazione rispetto a ξ con un apice e separando le variabili, scriviamo quest'equazione nella forma

$$\frac{df'}{f'} = -2\xi\, d\xi,$$

da cui

$$\frac{df'}{f'} = -d\xi^2.$$

Integrando, otteniamo

$$f' = Ae^{-\xi^2}.$$

Integrando per la seconda volta e tenendo presente che $f = T$, otteniamo

$$T = A\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\chi t}}} e^{-\xi^2} d\xi + B.$$

Non resta altro che trovare le costanti d'integrazione A e B. Ponendo $x = 0$, $t \neq 0$, si ottiene $T = B$. Dunque, la costante B indica la temperatura della superficie del mezzo in ogni istante $t \neq 0$. Secondo i dati del problema questa temperatura è costante ed uguale a T_1. Per determinare la costante A utilizziamo la condizione iniziale $T = T_0$ per $t = 0$. Ciò dà

$$T_0 = A \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi + T_1.$$

Nel calcolo integrale si dimostra che questo integrale è uguale a $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$. Dunque, $T_0 = \frac{A}{2}\sqrt{\pi} + T_1$. La soluzione definitiva del problema ha la seguente forma:

$$T = 2\frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\chi t}}} e^{-\xi^2} d\xi + T_1. \tag{56.4}$$

Derivando rispetto a x, otteniamo da questa formula il valore del gradiente di temperatura

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi \chi t}}\, e^{-\frac{x^2}{4\chi t}}. \tag{56.5}$$

In particolare, sulla superficie del mezzo, cioè per $x = 0$, si ha

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi \chi t}} . \tag{56.6}$$

Se introduciamo la velocità di propagazione v delle onde termiche di periodo τ (data dalla 55.9) otteniamo

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 2 \frac{T_0 - T_1}{v\sqrt{\tau t}} . \tag{56.7}$$

2. La formula (56.7) è interessante nel senso che con il suo aiuto, Thomson ha calcolato l'età della Terra. Ai tempi di Thomson si riteneva che originariamente la Terra si trovasse allo stato di massa fusa. Nelle viscere della Terra si svolgevano processi di mescolamento molto intensi, e quindi approssimativamente si poteva considerare la temperatura della Terra uguale in tutti i suoi punti. Pertanto il problema del raffreddamento della Terra è analogo a quello del raffreddamento dello spazio semi-infinito. La sfericità della Terra non può giocare un ruolo importante, poiché ci interessa conoscere il gradiente di temperatura all'interno di un sottile strato superficiale. In questo caso può essere utilizzata senza alcun cambiamento la formula (56.7). Non appena la temperatura scende sotto un determinato valore, si forma la crosta terrestre. L'inizio di questo processo è considerato l'istante dal quale valutare l'età della Terra. Thomson ha supposto che il coefficiente χ della Terra sia stato sempre costante e quindi, per calcolare l'età della Terra t, ha potuto utilizzare la formula (56.7). Come abbiamo già detto, alla profondità di 20 metri la temperatura della Terra non è più influenzata dalle variazioni dell'atmosfera circostante. Le misure hanno dimostrato che a queste profondità la temperatura aumenta approssimativamente di 1° ogni 25 m di profondità. Inoltre, Thomson ha supposto che la temperatura T_1 della superficie terrestre fosse uguale a 0° C, e come T_0 ha preso la temperatura di solidificazione delle rocce: $T_0 \approx 4000°$ C. Se come periodo τ prendiamo un giorno, allora, come abbiamo visto, le osservazioni danno $v \approx 1$ m/giorno. Sostituendo questi valori nella formula (56.7), otteniamo

$$t = \frac{4(T_0 - T_1)^2}{v^2 \tau \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2} = \frac{4 \cdot 4000^2}{\left(\frac{1}{25}\right)^2} \text{ giorni} \approx 10^8 \text{ anni}.$$

Questa stima fornisce un valore molto piccolo dell'età della Terra. Ciò è comprensibile perché Thomson non teneva conto e non poteva tener conto dell'intensa liberazione di calore nelle profondità della Terra in conseguenza dei processi radioattivi che vi hanno luogo. Inoltre, il modello della

massa fusa incandescente è in contraddizione con molti fatti ed è attualmente considerato erroneo. Oggi non esiste una teoria universale sulla formazione della Terra, e senza questa teoria è difficile parlare di un'età determinata della Terra.

§ 57. *Conduzione termica esterna*

1. La formula (52.3) sulla densità di flusso termico j riguarda il caso di una distribuzione continua di temperatura in un mezzo, il cui coefficiente di conducibilità $\varkappa$ è funzione continua delle coordinate. In questo caso si parla di *conduzione termica interna*. In realtà la distribuzione di temperatura nello spazio è sempre continua, ma per semplicità dei calcoli matematici a volte è conveniente introdurre il concetto di *salto di temperatura* nei punti di separazione tra due mezzi non in equilibrio termico. Supponiamo, ad esempio, che un corpo metallico caldo sia raffreddato con un getto d'acqua o d'aria. Data la grande conducibilità termica del metallo, le temperature delle differenti parti diventano uguali molto rapidamente. Idealizzando il problema, si può ammettere che in ogni istante tutti i punti del corpo abbiano la stessa temperatura. Allo stesso modo si può attribuire all'ambiente, in virtù dei processi di mescolamento che si svolgono in esso, una temperatura uguale dappertutto ed in ogni istante, differente però da quella del corpo stesso.

Grazie ai processi di scambio di calore, un flusso termico attraversa il limite di separazione tra i corpi, dovuto al salto di temperatura. La componente normale di questo flusso dipende dal materiale di entrambi i mezzi, nonché dalle loro temperature. L'ipotesi più semplice venne introdotta da Newton e consiste nel supporre che *il flusso j_n è proporzionale alla differenza di temperatura al limite tra i mezzi*. Di solito si suppone che uno dei mezzi circondi completamente l'altro. Questo primo mezzo lo chiameremo *ambiente*. Dunque, secondo Newton, si ha

$$j_n = \alpha(T - T_0), \tag{57.1}$$

dove T è la temperatura del corpo e T_0 la temperatura dell'ambiente. La normale n è diretta dal corpo verso il mezzo. La costante α è detta *coefficiente di conducibilità termica esterna*. Per $\alpha = \infty$ la temperatura al confine è sempre continua, cioè $T = T_0$; per $\alpha = 0$ il corpo è adiabaticamente isolato.

Gli esperimenti hanno mostrato che la legge di Newton (57.1) è verificata in modo approssimato ed inoltre solo per piccole differenze di temperatura. Pertanto il coefficiente di conducibilità termica esterna non è tanto importante quanto il coefficiente di conducibilità termica interna. Il coefficiente di conducibilità termica esterna è un coefficiente puramente empirico che può essere utilizzato solo in calcoli grossolani.

2. Supponiamo ora che il corpo abbia la forma di una sbarra infinitamente lunga e sottile orientata nel senso dell'asse X. La sezione trasversale può essere qualunque, ma la stessa per ogni x. Il coefficiente di conducibilità termica $\varkappa$ dev'essere sufficientemente grande e la sbarra stessa sufficientemente sottile perché la sua temperatura T non vari in funzione delle coordinate y e z. Essa può dipendere solo dal tempo t e dalla coordinata x. La temperatura T_0 dell'ambiente sulla superficie della sbarra dipende dalle stesse variabili.

In base a queste ipotesi stabiliamo l'equazione del calore tenendo conto della conducibilità termica esterna.

I ragionamenti saranno uguali a quelli svolti nel caso della deduzione dell'equazione (52.4), ma nel bilancio del calore dovremo tener conto di un flusso termico supplementare attraverso la superficie laterale della sbarra. Per un elemento infinitesimo AB della sbarra (fig. 40) questo flusso supplementare, orientato verso l'ambiente, è uguale a $\alpha p(T - T_0)\,dx$, dove p è il perimetro della sezione trasversale della sbarra. Perciò al posto dell'equazione (52.4) si ottiene

$$\rho c_v S \frac{\partial T}{\partial t} = S \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right) - \alpha p(T - T_0), \tag{57.2}$$

dove S è l'area della sezione trasversale della sbarra. Supponendo $\varkappa$ costante ed introducendo la notazione

$$b^2 = \frac{\alpha p}{\rho c_v S}, \tag{57.3}$$

otteniamo

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - b^2(T - T_0). \tag{57.4}$$

Problemi

1. Determinare la distribuzione stazionaria di temperatura in una sbarra omogenea sottile le cui estremità sono mantenute alle temperature costanti T_1 e T_2, e la temperatura dell'ambiente T_0 è anch'essa costante.

Soluzione. Come zero di temperatura è comodo prendere la temperatura T_0 dell'ambiente. In questo caso l'equazione (57.4) diviene

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta^2 T = 0, \tag{57.5}$$

dove β è una costante positiva definita dall'espressione

$$\beta = \frac{b}{\sqrt{\chi}}. \tag{57.6}$$

La soluzione generale della (57.5) è

$$T = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}. \tag{57.7}$$

Le costanti d'integrazione A e B saranno determinate a partire dalle condizioni ai limiti: $T = T_1$ per $x = 0$, $T = T_2$ per $x = l$. (La lunghezza della sbarra è l, l'origine delle coordinate si trova sulla prima estremità della sbarra.) Dopo i calcoli elementari otteniamo

$$T = \frac{T_1 \operatorname{sh} \beta(l - x) + T_2 \operatorname{sh} \beta x}{\operatorname{sh} \beta l}. \tag{57.8}$$

2. Supponiamo che $T_1, T_2, T_3, T_4, \ldots$ siano le temperature dei punti equidistanti successivi d'una sbarra allo stato stazionario. La temperatura dell'ambiente è considerata nulla (si veda il problema precedente). Dimostrare che queste temperature verificano la relazione

$$\frac{T_1 + T_3}{T_2} = \frac{T_2 + T_4}{T_3} = \frac{T_3 + T_5}{T_4} = \ldots = \text{cost} = e^{\beta \Delta x} + e^{-\beta \Delta x}, \tag{57.9}$$

dove Δx è la distanza tra due punti vicini della serie di punti equidistanti presa in esame.

V. ELEMENTI DI TEORIA CINETICA DELLA MATERIA

§ 58. *Introduzione*

1. L'idea della struttura atomica della materia è sorta nell'antichità. In forme diverse quest'idea è stata formulata e sviluppata da molti ricercatori nel corso dei secoli, ma fino all'inizio del XX° secolo l'ipotesi atomica restava solo una supposizione geniale, non confermata da prove sperimentali dirette. Fino alla metà del XIX° secolo le rappresentazioni concrete di atomi e molecole, nonché le teorie fisiche fondate su di esse, erano abbastanza ingenue ed appartenevano più al campo della fantasia che non a quello delle scienze. Ad esempio, si rappresentavano gli atomi sotto forma di palline munite di uncini per mezzo dei quali si legavano l'una all'altra, o di ingranaggi dentati con l'aiuto dei quali veniva trasmessa la rotazione da un atomo all'altro. Le leggi della meccanica di Newton non venivano praticamente utilizzate. Tutti i ragionamenti erano di carattere qualitativo e si fondavano su dubbie supposizioni. Faceva eccezione l'opera di D. Bernoulli (1738) in cui veniva data una spiegazione qualitativa e quantitativa della pressione di un gas, che nella sostanza non differisce molto da quella moderna. M.V. Lomonossov (1711-1765) è stato un grande fautore e propagandista della teoria cinetico-molecolare della materia. In base a questa teoria, Lomonossov ha predetto l'esistenza dello zero assoluto di temperatura; ha osservato che la legge di Boyle-Mariotte non può essere assolutamente esatta: nel caso di compressioni abbastanza grandi debbono verificarsi deviazioni rispetto alle sue previsioni.

2. Nel campo della chimica, all'inizio del XIX° secolo, l'ipotesi cinetico-molecolare ha ricevuto una convincente conferma, in seguito alla scoperta della *legge della costanza della composizione* e della *legge delle proporzioni definite*. Secondo la prima di queste leggi, *le quantità ponderali degli elementi chimici di cui è costituito un dato composto chimico si trovano in un rapporto ben determinato*. Ad esempio, per formare acqua, un grammo d'idrogeno deve unirsi con 8 grammi d'ossigeno. Se il rapporto delle quantità ponderali dell'idrogeno e dell'ossigeno non è uguale a 1 : 8, l'eccesso di uno di questi elementi chimici non entra in reazione.

La legge delle proporzioni multiple regola le reazioni in cui due elementi

chimici *A* e *B* possono formare non uno ma più composti chimici. Questa legge afferma che *le quantità ponderali dell'elemento B che entrano in reazione con una stessa quantità dell'elemento A formando composti chimici diversi si trovano tra loro in un rapporto dato da numeri interi piccoli.* Ad esempio, l'idrogeno unendosi all'ossigeno, può formare non solo l'acqua H_2O ma anche il perossido d'idrogeno H_2O_2. Le quantità in peso d'ossigeno che si legano con lo stesso peso d'idrogeno in questi due composti, sono nel rapporto di 1 a 2. Un esempio ancor più suggestivo della legge delle proporzioni multiple ci è dato dagli ossidi di azoto:

Sette grammi di azoto unendosi a

4 g	d'ossigeno,	formano	11 g di ossido di diazoto N_2O,
8 g	»	»	15 g di ossido d'azoto NO,
12 g	»	»	19 g di anidride nitrosa N_2O_3,
16 g	»	»	23 g di biossido d'azoto NO_2,
20 g	»	»	27 g di anidride nitrica N_2O_5.

Le quantità ponderali d'ossigeno che si legano con uno stesso peso d'azoto (7 g) in questi composti sono nel seguente rapporto tra loro:

$$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Non è possibile poter spiegare queste leggi senza utilizzare la nozione di atomo. La spiegazione suggerita dal chimico inglese Dalton (1766-1844) consiste nell'ammettere che, nelle reazioni chimiche, gli atomi di sostanze differenti si uniscono tra loro per formare entità più complicate, le molecole; tutte le molecole di una sostanza chimicamente pura hanno la stessa struttura costruttiva. La questione del numero di atomi presenti nelle molecole dei differenti composti chimici è stata risolta in modo soddisfacente in base alla legge empirica di Gay-Lussac ed all'ipotesi proposta da Avogadro (legge di Avogadro). Secondo la legge di Gay-Lussac *i volumi di gas (nelle stesse condizioni di pressione e temperatura), che entrano in reazioni chimiche, come i volumi dei composti chimici risultanti, se gassosi, (alle stesse pressione e temperatura) stanno tra loro in un rapporto dato da numeri interi piccoli.* Per spiegare questa legge, Avogadro ha proposto un'ipotesi secondo la quale *volumi uguali di gas differenti a pressioni e temperature uguali contengono lo stesso numero di molecole.* Su quest'ipotesi, in chimica, si fondano i metodi di determinazione dei *pesi atomici e molecolari.* La sua rigorosa dimostrazione è stata poi data nella teoria cinetica dei gas. Nel campo della chimica, l'ipotesi atomico-molecolare ha assunto un'importanza inestimabile. Quest'ipotesi ha determinato il rapido progresso di questa scienza nel XIX° secolo.

3. In fisica, lo sviluppo rigorosamente scientifico della teoria molecolare è cominciato all'incirca dalla seconda metà del XIX° secolo con le opere di Clausius, Maxwell (1831-1879) e Boltzmann (1844-1906) nelle quali sono stati posti i fondamenti della *teoria cinetica dei gas.* A quell'epoca non si

sapeva niente sulla struttura interna degli atomi e delle molecole, nè sulle loro forze d'interazione. I fondatori della teoria cinetica dei gas utilizzavano modelli idealizzati e semplificati di queste particelle. Essi concepivano le molecole e gli atomi come palline assolutamente rigide o punti materiali interagenti tra loro mediante forze centrali. I successi della teoria sono legati non a questi modelli idealizzati aventi un campo d'applicabilità limitato, ma al fatto che la teoria veniva costruita in base ai principi generali della meccanica di Newton: alle leggi di conservazione dell'impulso e dell'energia che sono valide non solo per i corpi macroscopici, ma anche per gli oggetti microscopici soggetti alla meccanica quantistica. Sono stati largamente utilizzati i metodi matematici, in particolare, la *teoria matematica delle probabilità*. È importante notare che la teoria si sviluppava sotto il permanente controllo della sperimentazione. Tale teoria si distingueva per la sua superiore validità dalle teorie speculative degli atomisti antecedenti.

4. Fino al XX° secolo gli atomi erano stati considerati come le particelle più piccole ed indivisibili della materia. Questa concezione risultò erronea. L'atomo è un sistema complicato costituito da un nucleo e da un involucro di elettroni che lo circonda. L'atomismo non consiste nel ritenere gli atomi indivisibili, bensì nel fatto che tutti gli atomi, come pure tutte le particelle dette elementari, di un tipo dato, *sono assolutamente identici* e caratterizzati da *proprietà ben definite: massa, carica del nucleo, spettro di emissione,* ecc. È da notare che nel macrocosmo non esiste tale identità: il macrocosmo non ha due corpi assolutamente identici. L'atomismo si manifesta anche nel fatto che gli stati interni degli atomi non sono continui ma *discreti*. Ad esempio, l'energia di un atomo può assumere solo una sequenza di valori discreti. I valori discreti dell'energia dell'atomo sono chiamati *livelli energetici*. Di solito l'atomo si trova in uno stato detto *fondamentale* in cui la sua energia è minima. Per far passare l'atomo nello stato *eccitato* più vicino è necessaria un'azione esterna e un consumo di energia. Se quest'energia è insufficiente, cessata l'azione esterna lo stato interno dell'atomo ritorna allo stato fondamentale. Il carattere discreto degli stati possibili dei sistemi atomici è appunto la causa fisica, mai sospettata prima, che ha permesso ai chimici di allora di arrivare alla concezione dell'indivisibilità degli atomi, ed ha permesso ai fisici di considerare, nella teoria cinetica dei gas, gli atomi e le molecole come punti materiali inalterabili o come pallini rigidi. Ma con l'aumento dell'energia delle azioni esterne, ad esempio, con un innalzamento della temperatura, queste concezioni cessano d'essere valide. A temperature di 1000-3000 K le molecole cominciano a *dissociarsi*, cioè a decomporsi in atomi. A temperature di 10 000 K e più incomincia la *ionizzazione*, cioè la decomposizione degli atomi in ioni ed elettroni. A temperature molto più elevate (10^7 — 10^8 K) incominciano le *reazioni termonucleari*, cioè i processi di fusione e disintegrazione dei nuclei atomici. Poiché utilizzeremo molto spesso i modelli classici della teoria cinetica dei gas, è necessario conoscere i limiti di validità di questi modelli.

§ 59. *Pressione dei gas nell'interpretazione della teoria cinetica*

1. Le molecole interagiscono tra loro mediante le forze molecolari. A grande distanza, queste forze sono attrattive e diminuiscono all'aumentare della distanza; a distanze brevi abbiamo forze di repulsione rapidamente crescenti non appena la distanza tra le molecole diminuisce. La distanza tra i centri di due molecole identiche e vicine alla quale le forze l'attrazione diventano di repulsione è detta diametro della molecola. Nei gas in condizioni normali, le distanze medie tra le molecole sono molto grandi rispetto ai loro diametri. A queste distanze le forze molecolari sono molto deboli e praticamente non si manifestano. Le forze molecolari si manifestano solo a distanze comparabili ai diametri delle molecole. Sotto l'azione di queste forze le velocità di molecole molto vicine subiscono variazioni notevoli sia in grandezza, sia in direzione. Le interazioni tra molecole a piccole distanze si chiamano *collisioni*. Tra due collisioni successive la molecola di gas si muove in modo praticamente libero, cioè con moto rettilineo ed uniforme. In ogni collisione la molecola di gas modifica quasi istantaneamente la sua direzione e poi riparte con una nuova velocità, in modo rettilineo ed uniforme fino ad una successiva collisione. Se il gas nel suo insieme è a riposo (ad esempio, è messo in un recipiente chiuso), a seguito delle collisioni si stabilisce un movimento disordinato in cui tutte le direzioni di movimento della molecola sono ugualmente possibili. Questo movimento caotico è chiamato *agitazione termica*. Più rarefatto è il gas, più lungo è il cammino medio percorso dalla molecola tra due collisioni successive. Per un gas sufficientemente rarefatto messo in un recipiente, in prima approssimazione le dimensioni delle molecole e le collisioni tra loro possono essere trascurate. È necessario invece tener conto delle collisioni tra le molecole e le pareti del recipiente. In quest'approssimazione le molecole dei gas possono essere considerate come punti materiali non interagenti tra loro ed in moto rettilineo ed uniforme tra due collisioni successive con le pareti di recipiente. Questo modello elementare conduce alle leggi dei gas perfetti. Per dimostrarlo è necessario dare un'interpretazione molecolare della pressione, della temperatura e dell'energia interna di gas.

2. La pressione che un gas esercita sulle pareti del recipiente è il risultato degli urti delle molecole di gas contro queste pareti. In ogni urto la molecola di gas agisce sulla parete con una forza determinata (infinitesima, dal punto di vista macroscopico). La forza opposta che la parete esercita sulla molecola costringe quest'ultima a rimbalzare dalla parete. Se il recipiente contenesse solo alcune molecole, i loro urti si susseguirebbero l'uno l'altro raramente e disordinatamente: non si potrebbe parlare di forza regolare di pressione che agisce sulla parete. Avremmo a che fare con spinte infinitesime praticamente istantanee, a cui, di volta in volta, sarebbe sottoposta la

parete. Se, invece, il numero di molecole nel recipiente è molto grande, molto grande è anche il numero dei loro urti contro le pareti che si susseguono continuamente l'uno dopo l'altro. Simultaneamente contro la parete del recipiente vanno ad urtare un immenso numero di molecole. Le forze infinitesime dei singoli urti si sommano in una forza finita e quasi continua che agisce sulla parete. Questa forza mediata rispetto al tempo è appunto la pressione del gas, quella che si studia in fisica macroscopica.

3. Calcoliamo la pressione di un gas sulla parete del recipiente. Supponiamo che un gas puro, cioè composto di molecole identiche sia messo in un recipiente chiuso. In generale le molecole si muovono con velocità differenti sia in grandezza sia in direzione. Dividiamo tutte le molecole in gruppi in modo che le molecole dello stesso gruppo all'istante considerato abbiano velocità approssimativamente uguali in grandezza ed in direzione. La velocità delle molecole dell'i-esimo gruppo sono indicate con $\boldsymbol{v}_i$ e con n_i il numero di queste molecole nell'unità di volume. Isoliamo sulla parete del recipiente una piccola area σ (fig. 43). Se le molecole si muovono verso l'area

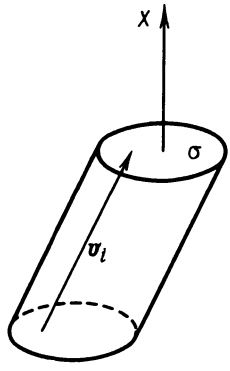

Fig. 43.

σ, esse possono collidere con quest'area, se invece esse s'allontanano non ci saranno collisioni. Supponiamo che le molecole dell'i-esimo gruppo si muovano verso l'area σ e calcoliamo il numero z_i di molecole che urtano contro quest'area durante un piccolo periodo di tempo dt. Utilizzando l'area σ come base costruiamo un cilindro obliquo di generatrici $\boldsymbol{v}_i\, dt$ interno al recipiente. Ogni molecola dell'i-esimo gruppo che si trova in questo cilindro potrà raggiungere in un tempo dt l'area σ ed urtare contro essa. Pertanto il numero di urti z_i sarà uguale al numero di molecole dell'i-esimo gruppo all'interno del cilindro costruito, cioè $z_i = n_i dV$, dove dV è il volume del cilindro. Orientiamo l'asse X lungo la normale esterna all'area σ. Allora l'altezza del cilindro sarà uguale a $v_{ix} dt$ ed il suo volume $dV = \sigma v_{ix} dt$. Quindi,

$$z_i = \sigma n_i v_{ix} dt.$$

L'ulteriore sviluppo dei calcoli dipende dal carattere delle interazioni delle molecole con la parete. Di solito nei calcoli si considera che la parete sia liscia e le molecole vi si riflettano in modo speculare, cioè secondo le leggi degli urti perfettamente elastici: il valore assoluto della velocità non cambia e l'angolo d'incidenza è uguale all'angolo di riflessione. In seguito si dimostra che queste ipotesi non sono essenziali. Però, in realtà la parete del recipiente, per una molecola, non può essere uno specchio perfetto: anch'essa è costituita da molecole. Grazie a questo le molecole dell'i-esimo gruppo dopo la riflessione avranno, in generale, velocità diverse per grandezza e per direzione, e si ripartiranno tra differenti gruppi di velocità. Pertanto eseguiamo i calcoli successivi senza introdurre ipotesi speciali sulla riflessione delle molecole dalla parete. L'unica ipotesi che sarà utilizzata nei calcoli è che *nella riflessione la molecola non perde e non acquista in media energia cinetica*. Nel seguito dimostreremo che quest'ipotesi significa che *la temperatura del gas deve essere uguale alla temperatura della parete*. Per i calcoli, il processo d'interazione di una molecola con la parete, viene diviso mentalmente in due tappe. Nel corso della prima tappa la molecola è rallentata e s'arresta, come se si fosse appiccicata alla parete. Nella seconda tappa la molecola è respinta dalla parete, accelerata e rimbalza da essa. Calcoliamo prima la forza F_1 che esercita il gas sull'area σ, come se il processo d'interazione consistesse solo della prima tappa, cioè supponendo che dopo le collisioni le molecole di gas s'appiccichino alla parete. Le molecole dell'i-esimo gruppo, che hanno urtato contro l'area σ durante il tempo dt, prima della collisione avevano una quantità di moto $z_i p_i = \sigma n_i v_{ix} p_i dt$, dove p_i è la quantità di moto di una molecola. Per arrestare queste molecole, la parete deve agire su loro con una forza f_i' il cui impulso è uguale a $f_i' dt = -\sigma n_i v_{ix} p_i dt$. Invertendo il senso del vettore f_i', troveremo la forza $f_i = -f_i' = \sigma n_i v_{ix} p_i$ che le molecole dell'i-esimo gruppo hanno applicato sull'area σ. La forza F_1 agente su quest'area da parte di tutto il gas, si ottiene sommando queste espressioni per tutti i gruppi di molecole dirette verso la parete (per queste molecole $v_{ix} > 0$), cioè

$$F_1 = \sum_{v_{ix} > 0} \sigma n_i v_{ix} p_i .$$

Alla forza F_1 è necessario aggiungere la forza F_2 che agisce sull'area σ nella seconda tappa. La forza F_2 è completamente analoga alla forza di rinculo di un'arma da fuoco. I proiettili sono costituiti dalle molecole che si allontanano dall'area σ, cioè le molecole per le quali $v_{ix} < 0$. La forza F_2 è uguale a

$$F_2 = \sum_{v_{ix} < 0} \sigma n_i v_{ix} p_i .$$

La divisione dell'interazione in due tappe è certo solo un metodo artificiale di calcolo. In realtà le forze F_1 e F_2 agiscono simultaneamente e sono

composte in una forza risultante

$$F = F_1 + F_2 = \sigma \sum n_i v_{ix} p_i .$$

Qui la sommatoria è estesa a tutti i gruppi di molecole che si muovono sia verso la parete, che in senso opposto.

La forza F è diretta normalmente all'area σ. Questo risultato è la conseguenza del carattere caotico dell'agitazione termica delle molecole. Infatti, la componente della forza F in direzione dell'asse Y è uguale a

$$F_y = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{iy} .$$

Essendo l'agitazione termica disordinata, vi sono in questa somma tanti termini positivi quanti negativi. In media i termini positivi saranno compensati da quelli negativi, cosicché la somma s'annullerà. Lo stesso discorso vale anche per la componente F_z. La somma non sarà nulla solo per la componente normale F_x, rappresentata con la somma

$$F_x = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{ix} ,$$

i cui termini sono sostanzialmente positivi, perché le componenti v_{ix} e p_{ix} hanno sempre lo stesso segno. Dividendo la componente F_x per l'area σ, otteniamo la pressione del gas sulla parete del recipiente

$$P = \sum n_i v_{ix} p_{ix} .$$

Quest'espressione può essere semplificata introducendo il valore medio del prodotto $v_x p_x$. La somma di questi prodotti per le molecole di gas contenute nell'unità di volume è uguale a $\sum n_i v_{ix} p_{ix}$. Per trovare il valore medio è necessario dividere questa somma per il numero totale di molecole n nell'unità di volume:

$$\langle v_x p_x \rangle = \frac{1}{n} \sum n_i v_{ix} p_{ix} \tag{59.1}$$

(le parentesi angolari indicano il valore medio rispetto all'insieme di tutte le molecole). La pressione P ora può essere presentata nella forma

$$P = n \langle v_x p_x \rangle . \tag{59.2}$$

Per definizione di prodotto scalare

$$\boldsymbol{vp} = v_x p_x + v_y p_y + v_z p_z .$$

Prendendo il valore medio, otteniamo

$$\langle \boldsymbol{vp} \rangle = \langle v_x p_x \rangle + \langle v_y p_y \rangle + \langle v_z p_z \rangle .$$

Poiché l'agitazione termica è un movimento caotico, tutte le direzioni delle velocità delle molecole sono equiprobabili, e pertanto

$$\langle v_x p_x \rangle = \langle v_y p_y \rangle = \langle v_z p_z \rangle = \frac{1}{3} \langle \boldsymbol{vp} \rangle . \tag{59.3}$$

Questo ci permette di scrivere

$$P = \frac{1}{3} n \langle vp \rangle . \tag{59.4}$$

Se il volume del recipiente in cui si trova il gas è V ed il numero totale di molecole contenute in questo volume è N, si ha $n = N/V$. Sostituendo questo valore nella formula precedente, otteniamo

$$PV = \frac{1}{3} N \langle vp \rangle . \tag{59.5}$$

4. Deducendo le formule (59.4) e (59.5) non abbiamo tenuto conto delle collisioni tra molecole. Se la densità del gas non è molto grande, le collisioni intermolecolari non influenzano praticamente il risultato finale. Nelle collisioni le molecole passano solo da un gruppo di velocità ad un altro, e perciò la composizione di ogni gruppo varia rapidamente e continuamente. Ma per calcolare la pressione P non importa quali molecole appartengono ad un gruppo di velocità, sono significativi solo i *numeri medi* di molecole dei gruppi. Se lo stato del gas è permanente, ipotesi necessaria per poter ricavare le formule (59.4) e (59.5), il numero medio di molecole in ogni gruppo di velocità resta costante. Resta quindi invariato anche il valor medio della somma $\sum n_i(v_i p_i)$ e con esso anche la pressione del gas P.

Ma le collisioni intermolecolari introducono cambiamenti qualitativi nell'interpretazione fisica della pressione P. Finché si trascurano gli urti tra molecole, si può dire che le interazioni mutue tra molecole sono nulle. La grandezza P assume in questo caso un solo significato: rappresenta la *pressione del gas sulla parete del recipiente.* In presenza di collisioni tra molecole, nascono forze di interazione tra parti macroscopiche di gas, e quindi una molecola può svolgere il ruolo di parete nei confronti di un'altra molecola che la urta. Allora la pressione P assume anche il significato di *pressione interna* mediante la quale parti macroscopiche di gas, contigue tra loro, possono esercitare forze di interazione le une sulle altre. Proprio questo è il significato che si dà alla pressione P in idrodinamica ed aerodinamica.

5. Le formule (59.4) e (59.5) sono applicabili sia ai moti relativistici, sia a quelli non relativistici. Nel caso di moti non relativistici la massa m di una molecola può essere considerata costante. Ponendo nelle formule (59.4) e (59.5) $p = mv$, si ottiene

$$P = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle , \tag{59.6}$$

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle . \tag{59.7}$$

Deducendo queste formule, abbiamo implicitamente fatto l'ipotesi che le molecole siano *punti materiali privi di struttura interna*. Non abbiamo tenuto conto della rotazione delle molecole, nonché del moto intramolecolare. Nelle collisioni le velocità di rotazione delle molecole possono variare. La molecola può passare in uno stato eccitato o ritornare dallo stato eccitato a quello normale. Ma tutti questi processi non sono importanti se si tratta del calcolo della pressione di gas. È importante solo la variazione della *quantità di moto di traslazione di una molecola* nelle sue collisioni con la parete. Questa variazione di quantità di moto è uguale alla massa della molecola moltiplicata per la variazione di velocità del suo centro di massa. Perciò le formule (59.6) e (59.7) restano valide, basta interpretare v come la velocità di moto di traslazione della molecola (più esattamente, del suo centro di massa). Dunque, la formula (59.7) può essere scritta nella forma

$$PV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{trans}} \rangle , \tag{59.8}$$

dove $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ è il valore medio della somma delle energie cinetiche di moto traslazionale di tutte le molecole del gas. Nelle collisioni le energie dei moti di rotazione ed intramolecolari possono trasformarsi in energia di moto di traslazione e viceversa. Ma in uno stato permanente il valore medio di E_{trans} resta costante.

La formula (59.8), come è chiaro dalla sua deduzione, è valida non solo per un gas omogeneo, ma anche per una miscela di gas differenti. In questo caso E_{trans} rappresenta ancora la media della somma delle energie cinetiche del moto di traslazione delle molecole di tutti i gas presenti nel recipiente. Dalla deduzione segue anche che per il nostro modello di gas, composto da molecole non interagenti, è valida la legge di Dalton: *la pressione di una miscela di gas è uguale alla somma delle pressioni parziali di questi gas*.

§ 60. *Velocità del moto termico delle molecole di gas*

1. Le formule dedotte permettono di avere un'idea delle velocità nel moto termico delle molecole di un gas. Non tutte le molecole si muovono alle stesse velocità: vi sono anche molecole la cui velocità è vicina a zero. Altre molecole sono molto rapide ed hanno velocità di molte volte superiori alla velocità media del moto molecolare. Tra questi limiti, le velocità delle molecole possono assumere, con differente grado di probabilità, qualsiasi valore intermedio. La legge di ripartizione delle velocità delle molecole sarà considerata nel § 72. Per avere una prima idea delle velocità delle molecole di gas si possono utilizzare alcuni valori medi calcolati secondo determinate regole. Consideriamo prima di tutto la *velocità quadratica media*, così è detta la quantità definita da

$$\bar{v}_{\text{qu}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} , \tag{60.1}$$

cioè la radice quadrata del valore medio del quadrato della velocità di traslazione della molecola. Ricordiamo che per calcolare $\langle v^2 \rangle$ è necessario elevare al quadrato la velocità di ogni molecola, sommare i valori ottenuti e dividere la somma così ottenuta per il numero totale di molecole. Si deve distinguere la *velocità aritmetica media* o semplicemente la *velocità media* $\bar{v}$ da quella quadratica media. La velocità aritmetica media è definita come la somma delle velocità assolute di tutte le molecole di gas divisa per il loro numero totale. Come verrà dimostrato nel § 73, le quantità $\bar{v}_{qu}$ e $\bar{v}$ differiscono tra loro solo per un fattore numerico dell'ordine dell'unità. Per $\bar{v}_{qu}$ la formula (59.6) dà

$$\bar{v}_{qu} = \sqrt{3\frac{P}{\rho}}. \tag{60.2}$$

La velocità $\bar{v}_{qu}$ è dello stesso ordine di grandezza della velocità del suono nel gas $c = \sqrt{\gamma\frac{P}{\rho}}$. Queste velocità sono legate dalla relazione

$$\bar{v}_{qu} = c\sqrt{\frac{3}{\gamma}}. \tag{60.3}$$

Ci si potevano aspettare relazioni di questo tipo, poiché le perturbazioni in un'onda sonora sono trasmesse da molecole che si muovono a velocità termiche. Pertanto la velocità del suono, come ordine di grandezza, deve essere uguale alla velocità media del moto termico della molecola. Lo stesso discorso vale anche per la velocità d'efflusso di un gas nel vuoto la cui espressione è stata ottenuta nel § 26.

2. Conoscendo P e ρ ad una certa temperatura, è facile calcolare la velocità quadratica media $\bar{v}_{qu}$ alla stessa temperatura. Ma per comodità di calcolo trasformiamo la formula (60.2) con l'aiuto dell'equazione di stato dei gas perfetti $\frac{P}{\rho} = \frac{1}{\mu}RT$. Allora si ottiene

$$\bar{v}_{qu} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \tag{60.4}$$

Ad esempio, per l'idrogeno molecolare ($\mu = 2 \cdot 1{,}008$) a temperatura 0° C questa formula dà

$$v_{qu} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}3143 \cdot 10^7 \cdot 273{,}15}{2 \cdot 1{,}008}} = 183\ 800 \text{ cm/s} = 1838 \text{ m/s}.$$

Analogamente, per l'azoto $\bar{v}_{qu} = 493$ m/s, per l'ossigeno $\bar{v}_{qu} = 461$ m/s, ecc.

3. Velocità dello stesso ordine sono state ottenute negli esperimenti con fasci atomici e molecolari. La lunghezza del cammino libero medio di una molecola nei gas, cioè la distanza media che una molecola può percorrere tra due collisioni successive, a pressione normale, è dell'ordine di 10^{-5} cm. Alla pressione di 1 mm Hg questa grandezza è dell'ordine di 10^{-2} cm; alla pressione di 10^{-6} mm Hg è dell'ordine di 10^4 = 100 m (si veda § 86).

Sotto vuoto spinto le molecole di gas si muovono praticamente senza collisioni tra loro, urtando solo le pareti del recipiente. Questo fatto è utilizzato per avere fasci molecolari o atomici. I fasci sono ottenuti per evaporazione di metalli ed altre sostanze sotto vuoto spinto.

La misura diretta delle velocità di atomi in un fascio atomico è stata per la prima volta eseguita da O. Stern (1888-1970) nel 1920. Uno schema semplificato del suo esperimento divenuto classico è rappresentato nella fig. 44. Un filo di platino *A* ricoperto da un sottile strato d'argento viene posto lungo l'asse del cilindro. Lo spazio all'interno del cilindro è mantenuto da una pompa in continua funzione, alla pressione dell'ordine di 10^{-5} — 10^{-6} mm Hg. Facendo passare una corrente elettrica attraverso il filo di platino, lo si riscalda fino ad una temperatura superiore al punto di fusione dell'argento (961,9° C). L'argento evapora intensamente ed i suoi atomi volano in modo rettilineo e continuo dal filo *A* verso la superficie interna del cilindro *C*. Le pareti di quest'ultimo sono raffreddate in modo che gli atomi d'argento condensino meglio su queste pareti. Sul cammino degli atomi viene messo uno schermo con una fenditura *B*, questo permette di ottenere un fascio stretto di atomi. Il fascio si condensa su una lamina attaccata alla superficie interna del cilindro (questa lamina non è rappresentata nella fig. 44). Il cilindro insieme con lo schermo ed il filo può essere

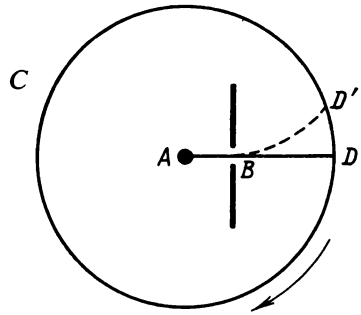

Fig. 44.

fatto rapidamente ruotare ad una velocità angolare di 2500—2700 giri/min. Quando tutto il sistema è immobile gli atomi d'argento, attraversando la fessura *B*, raggiungono la lamina e, condensandosi su di essa, danno un'immagine marcata della fessura nella forma di una striscia *D* situata sullo stesso piano con il filo *A* e la fessura *B*. Poi il sistema viene mes-

so in rotazione. In conseguenza di ciò l'immagine della fessura B si sposta in D'. Indichiamo con s la distanza tra le immagini D e D' misurata lungo la superficie concava del cilindro. Questa distanza è, evidentemente, uguale a $s = V\tau$, dove $V = \omega R$ è la velocità lineare dei punti superficiali del cilindro rotante, R il suo raggio e ω la velocità angolare di rotazione. La quantità τ è il tempo impiegato dagli atomi d'argento per percorrere la distanza BD. Indichiamo questa distanza con l. Allora $\tau = l/v$, dove v è la velocità degli atomi d'argento. Dunque, $s = \omega Rl/v$, da cui

$$v = \frac{\omega Rl}{s}. \tag{60.5}$$

Negli esperimenti di Stern l'immagine D era netta mentre l'immagine D' era sempre sfumata. Questo fatto testimonia che gli atomi d'argento nel fascio si muovono a velocità differenti. La formula (60.5) dà una certa velocità media se con s s'intende la distanza tra i centri delle strisce D e D' misurata lungo l'arco di cerchio corrispondente. In pratica, per misurare questa velocità è opportuno mettere lo strumento in rotazione prima in un senso, poi nel senso inverso, e misurare la distanza tra i centri delle immagini ottenute della fessura B. La temperatura massima del filo, negli esperimenti di Stern, era circa 1200° C. Per v sono stati ottenuti i valori da 560 a 640 m/s vicini alla velocità quadratica media 584 m/s, calcolata con l'aiuto della formula (60.4), il che è in concordanza qualitativa con le conclusioni della teoria cinetica dei gas.

§ 61. *Pressione di gas di fotoni*

Le formule (59.6) e (59.7) sono essenzialmente non relativistiche, cioè sono applicabili solo nei casi in cui le velocità medie del moto termico delle molecole sono trascurabili rispetto alla velocità della luce. Al contrario, l'applicabilità delle formule (59.4) e (59.5) non presenta questa restrizione. Quando la velocità delle particelle di gas diventa comparabile con la velocità della luce, il gas è detto *relativistico*. Nelle condizioni terrestri questo caso è realizzato solo per il *gas fotonico*, cioè per un gas composto di fotoni che si muovono caoticamente in tutte le direzioni possibili. *Il gas fotonico è sempre relativistico*, perché i fotoni si muovono sempre con la velocità della luce.

Supponiamo di avere una cavità le cui pareti, fabbricate da un materiale arbitrario, sono mantenute a temperatura costante. Le pareti emettono ed assorbono fotoni il che implica la formazione del gas fotonico all'interno della cavità. Ogni fotone assorbito o riflesso dalla parete le fornisce un certo impulso. Emettendo un fotone la parete subisce un rinculo. In conseguenza di questi processi nasce la pressione del gas fotonico sulle pareti della cavità. Visto che il gas fotonico è supposto isotropo, cioè tutte le direzio-

ni di moto dei fotoni sono egualmente probabili, per il calcolo della pressione sulla parete della cavità si può utilizzare la formula generale (59.5). L'energia ε di un fotone è legata al suo impulso mediante la relazione $p = \varepsilon/c$, la velocità dei fotoni è $v = c$, dove c è la velocità della luce. Pertanto la formula (59.5) dà

$$PV = 1/3 \langle N\varepsilon \rangle = 1/3\, \bar{E}, \tag{61.1}$$

dove N è il numero totale di fotoni nella cavità, ed $\bar{E}$ l'energia media di tutto il gas fotonico. *La pressione del gas fotonico è uguale ad un terzo della densità di energia di radiazione nella cavità.* La formula (61.1) è analoga alla (59.8) ma differisce da quest'ultima per il fattore moltiplicativo. La differenza è dovuta alle differenti relazioni tra energia ed impulso per una particella non relativistica e per un fotone.

A differenza dei gas usuali in cui le molecole non possono essere create né distrutte, il numero N di fotoni nella cavità è una quantità variabile. I fotoni possono essere emessi ed assorbiti dalle pareti della cavità. Perciò per l'energia media di radiazione nella cavità non si può scrivere $\bar{E} = N\bar{\varepsilon}$, ma occorre scrivere $\bar{E} = \langle N\varepsilon \rangle$, come nella formula (61.1).

Il fattore vale $1/3$ nella formula (61.1) perché la radiazione nella cavità è stata supposta *isotropa*. Non ha nessuna importanza come l'energia è distribuita rispetto allo spettro di frequenze, è importante solo l'isotropia dell'irraggiamento. Se la radiazione non è isotropa, la formula (61.1) conserva la sua forma ma il fattore $1/3$ sarà sostituito con un altro. Ad esempio, se la radiazione incide sulla parete in direzione normale ed è tutta riflessa, si ha $PV = \bar{E}$.

La formula (61.1) gioca un ruolo importante nella teoria dell'irraggiamento termico.

§ 62. *Significato cinetico-molecolare della temperatura. Ripartizione uniforme dell'energia cinetica di moto termico tra i gradi di libertà di traslazione*

1. Chiariamo il significato fisico del termine « temperatura » nella teoria cinetico-molecolare. A questo scopo prendiamo un cilindro munito di un pistone AB (fig. 45) libero di spostarsi senza attrito. Da entrambi i lati del pistone si trovano gas perfetti, identici o differenti. Alle grandezze che caratterizzano il primo gas mettiamo l'indice 1 ed a quelle caratterizzanti il secondo l'indice 2. Affinché il pistone sia in equilibrio meccanico è necessario che le pressioni dei gas siano le stesse: $P_1 = P_2$, ossia $\frac{1}{3} n_1 m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{3} \times n_2 m_2 \overline{v_2^2}$ Ma per conservare l'equilibrio per un lungo periodo di tempo è necessario che siano uguali le temperature di entrambi i gas: $T_1 = T_2$. Infatti,

supponiamo che $T_1 > T_2$. Allora comincerà un processo, che renderà eguali le temperature, e quindi il primo gas si raffredderà ed il secondo si riscalderà. La pressione sul pistone da sinistra comincerà ad abbassare e da destra ad aumentare, ed il pistone si muoverà da destra a sinistra. Nel processo di scambio di calore le molecole dei gas si scambiano tra loro l'energia cinetica. Per chiarire il significato fisico del parametro macroscopico «temperatura» dobbiamo analizzare il processo di scambio di calore dal punto di vista molecolare.

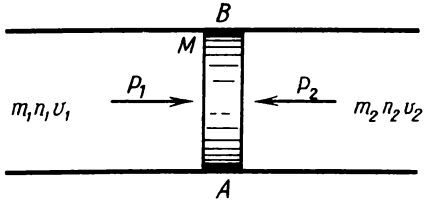

Fig. 45.

2. La velocità e le altre caratteristiche dello scambio di calore variano con il variare del materiale e delle dimensioni del pistone, ma il risultato finale non dipende da ciò. Pertanto, per semplificare i calcoli, si può idealizzare il problema astraendo dalla struttura molecolare del pistone. Consideriamo il pistone come un corpo compatto perfettamente liscio che assicura l'elasticità degli urti con le molecole. Gli urti, da parte delle molecole che colpiscono il pistone da sinistra e da destra, sono in media compensati tra loro, ma in ogni istante le forze istantanee degli urti, in generale, non si equilibrano. In conseguenza di ciò il pistone esegue continuamente un moto termico disordinato di andata e ritorno. Proprio a questo fenomeno, nel modello idealizzato, è dovuta la possibilità di scambio dell'energia cinetica del moto termico dei gas.

Supponiamo che i gas da entrambi i lati del pistone siano tanto rarefatti che in ogni istante una sola molecola urti il pistone. I processi in cui il pistone è urtato simultaneamente da due o più molecole sono tanto rari che possono essere trascurati. I risultati definitivi che otterremo non sono legati a questa restrizione. Ci libereremo da essa nel paragrafo seguente.

Consideriamo la collisione di una molecola del primo gas con il pistone in movimento. Il pistone si può spostare solo lungo l'asse del cilindro che prendiamo come asse X. Supponiamo che u sia la velocità del pistone prima dell'urto ed u' dopo la collisione. Le corrispondenti componenti della velocità della molecola sono indicate con v_{1x} e v'_{1x} rispettivamente. La massa del pistone sia M. Nell'urto vale la legge di conservazione dell'impulso, ed essendo quest'urto elastico, vale anche la conservazione dell'energia cinetica

$$m_1 v_{1x} + Mu = m_1 v'_{1x} + Mu',$$

$$\frac{m_1}{2} v_{1x}^2 + \frac{M}{2} u^2 = \frac{m_1}{2} v_{1x}'^2 + \frac{M}{2} u'^2 .$$

Queste sono esattamente le stesse equazioni che si scrivono in meccanica nella soluzione del problema di collisione tra palle perfettamente elastiche. Troviamo

$$v_{1x}' = \frac{2Mu - (M - m_1)v_{1x}}{M + m_1} ,$$

e quindi l'energia cinetica della molecola lungo l'asse X dopo la collisione

$$\frac{m_1 v_{1x}'^2}{2} = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2u^2 - 4M(M - m_1)uv_{1x} + (M - m_1)^2 v_{1x}^2}{(M + m_1)^2} .$$

Scriviamo tale relazione per ogni molecola del primo gas che urta il pistone, sommiamo su tutte le collisioni e dividiamo il risultato per i numeri di urti. Detto in breve mediamo su tutti gli urti. Quando l'intero sistema avrà raggiunto uno stato stazionario (questo significa che lo scambio di calore è determinato), la velocità media del pistone sarà nulla. Il pistone subirà oscillazioni disordinate attorno alla posizione d'equilibrio, tali che i valori positivi e negativi della sua velocità saranno equiprobabili. Calcolando il valore medio del prodotto uv_{1x} si ottiene zero; questo implica che per l'energia cinetica media della molecola dopo la collisione si può scrivere

$$\frac{m_1}{2} \langle v_{1x}'^2 \rangle = \frac{m_1}{2} \frac{4M \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v_{1x}^2 \rangle}{(M + m_1)^2} .$$

Se l'energia cinetica media di una molecola non varia in conseguenza di riflessioni sul pistone, non si ha più scambio di calore tra i gas. Pertanto nello stato stazionario l'espressione scritta deve essere uguale all'energia cinetica media della molecola $\frac{m_1}{2} \langle v_{1x}^2 \rangle$. Si ottiene quindi

$$\frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v_{1x}^2 \rangle}{(M + m_1)^2} = \langle v_{1x}^2 \rangle .$$

Semplificando troviamo

$$\frac{m_1 \langle v_{1x}^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle u^2 \rangle}{2} . \tag{62.1}$$

È evidente che il ragionamento svolto è valido anche per il secondo gas. Di conseguenza,

$$\frac{m_2 \langle v_{2x}^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle u^2 \rangle}{2} , \tag{62.2}$$

e pertanto

$$1/2m_1 \langle v_{1x}^2 \rangle = 1/2m_2 \langle v_{2x}^2 \rangle . \tag{62.3}$$

Tenendo conto del carattere caotico del moto termico delle molecole, non esiste nessuna direzione privilegiata di moto: tutte le direzioni sono equiprobabili, pertanto

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle ,$$

e, di conseguenza,

$$\tfrac{1}{2}m_1 \langle v_1^2 \rangle = \tfrac{1}{2}m_2 \langle v_2^2 \rangle . \tag{62.4}$$

Abbiamo dimostrato che *allo stato di equilibrio termico le energie cinetiche medie di tutte le molecole sono le stesse.*

3. L'energia cinetica media $\bar{\varepsilon}_{\text{tras}}$ del moto traslatorio delle molecole di gas possiede dunque la *proprietà essenziale della temperatura*: allo stato d'equilibrio termico quest'energia cinetica media è la stessa per tutte le molecole di gas in contatto termico, nonché per le varie molecole di una miscela di gas. Quest'energia non dipende dalla massa né dalla struttura interna delle molecole. Perciò la quantità $\bar{\varepsilon}_{\text{tras}}$ o una sua qualsiasi funzione monotona, può essere considerata una misura della temperatura del gas e di ogni corpo che è in equilibrio termico con questo gas. Come misura di temperatura è meglio scegliere la quantità

$$\Theta = 2/3\bar{\varepsilon}_{\text{tras}} . \tag{62.5}$$

Il vantaggio di questa scelta sta nel fatto che la formula (59.8) assume quindi la forma

$$PV = 2/3N\bar{\varepsilon}_{\text{tras}} = N\Theta, \tag{62.6}$$

che ci ricorda l'equazione $PV = RT$ di Clapeyron.

Da questa interpretazione cinetico-molecolare della temperatura possiamo dedurre la legge di Avogadro. Prendiamo due gas perfetti 1 e 2: si può scrivere

$$P_1 V_1 = N_1 \Theta_1 , \qquad P_2 V_2 = N_2 \Theta_2 .$$

Se $P_1 = P_2$, $V_1 = V_2$, $\Theta_1 = \Theta_2$, da queste equazioni segue che $N_1 = N_2$. Volumi uguali di gas perfetti, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole: questa è la legge di Avogadro.

La quantità Θ, definita dalla formula (62.5), è detta *temperatura energetica* o *cinetica*. Essa viene misurata nelle stesse unità dell'energia, ad esempio in joule o in erg. Per stabilire una relazione tra la temperatura cinetica Θ e la temperatura termodinamica assoluta T, si può far eseguire un ciclo di Carnot a un gas perfetto monoatomico. L'energia interna di questo gas è costituita solo dall'energia cinetica del moto di traslazione delle sue

molecole. Essa è uguale ad $U = N\bar{\varepsilon}_{tras} = 3/2N\Theta$, cioè dipende solo dalla temperatura Θ. Pertanto si possono ripetere senza alcuna modifica i ragionamenti svolti nel § 32 nello stabilire la relazione tra le scale termometriche termodinamica e di gas perfetto. In definitiva otteniamo la seguente relazione:

$$\frac{\Theta_1}{T_1} = \frac{\Theta_2}{T_2}.$$

Quindi, il rapporto Θ/T è una costante universale dipendente solo dalla scelta delle unità per Θ e T. Questa costante viene chiamata *costante di Boltzmann* ed è una delle più importanti costanti fondamentali della fisica. Si è soliti indicare questa costante con k. Dunque, per definizione,

$$\Theta = kT. \tag{62.7}$$

Alcuni dei metodi di determinazione sperimentale della costante di Boltzmann saranno esposti nel seguito. Secondo i dati attuali,

$$k = (1{,}380622 \pm 0{,}000059) \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1} =$$
$$= (1{,}380622 \pm 0{,}000059) \cdot 10^{-16}\ \mathrm{erg} \cdot \mathrm{K}^{-1}.$$

4. Indichiamo con N il numero di molecole di una mole. Questa è una costante universale ed è chiamata *numero di Avogadro*. Prendiamo una mole di un gas perfetto. Allora, da un lato, ha luogo la relazione (62.6) che, tenendo conto della formula (62.7), può essere scritta nella seguente forma:

$$PV = NkT. \tag{62.8}$$

D'altro canto, secondo l'equazione di Clapeyron $PV = RT$. Confrontando queste due equazioni, otteniamo

$$R = Nk. \tag{62.9}$$

Questa relazione permette di definire la costante di Boltzmann k come la *costante universale dei gas in rapporto ad una molecola di gas*. Se sono noti i valori di R e k, utilizzando la formula (62.9) si può calcolare il numero di Avogadro. Secondo i dati attuali $N = R/k = (6{,}022169 \pm 0{,}000040) \cdot 10^{23}$ mole^{-1}.

5. La scala energetica delle temperature nella quale la quantità Θ gioca il ruolo di temperatura, è teoricamente la scala migliore. Essa differisce dalla scala termodinamica solo per le dimensioni e per l'unità di temperatura. La temperatura nella scala energetica è misurata con le stesse unità dell'energia. Il fatto che per la temperatura sia stata introdotta un'unità speciale, il grado, è dovuto a ragioni storiche. Inoltre, le unità energetiche di temperatura, erg o joule, sono troppo grandi per misurare le comuni temperature. Per misurare temperature ultraelevate è molto comoda un'altra unità d'energia, *l'elettronvolt*. Come è stato già detto, a temperature dell'ordine di 1000-3000 K le molecole di gas si dissociano ed a quelle

dell'ordine di 10 000 K e più ha luogo la ionizzazione degli atomi. *Con temperature ultraelevate si indicano temperature alle quali i processi di ionizzazione diventano importanti.* L'energia di ionizzazione viene di solito misurata in elettronvolt. *L'elettronvolt è l'energia che un elettrone acquista attraversando una differenza di potenziale di* 1 *volt*. Per un atomo d'idrogeno l'energia di ionizzazione è uguale a 13,56 eV. Essa è dello stesso ordine per gli altri atomi. La maggior energia di ionizzazione è posseduta dagli atomi dei gas nobili e la minima dagli atomi dei metalli alcalini. Dunque, l'energia di ionizzazione è dell'ordine di una decina di elettronvolt e pertanto l'elettronvolt è un'unità comoda per misurare le temperature ultraelevate. Dato che la carica dell'elettrone $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C, $1 \text{ eV} = 1{,}6 \times \times 10^{-19}$ J $= 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ erg. Utilizzando il valore della costante di Boltzmann, otteniamo di qui

$$1 \text{ eV} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-12}}{1{,}38 \cdot 10^{-16}} = 1{,}16 \cdot 10^4 \text{ K}.$$

Mille elettronvolt costituiscono un *kiloelettronvolt* (keV). Le temperature che si sviluppano nell'esplosione di una bomba atomica o di una bomba H, sono dell'ordine di 10 keV $\approx 10^8$ gradi. Per iniziare le *reazioni termonucleari* è necessario riscaldare il plasma a temperature di questo ordine. Per reazioni termonucleari s'intendono i processi di fusione o di disintegrazione dei nuclei atomici dovuti alle loro intercollisioni a temperature ultraelevate.

Problemi

1. Quante molecole contiene un grammo d'acqua?

Risposta. $3{,}34 \cdot 10^{22}$.

2. Quante molecole contiene un centimetro cubo d'aria a pressione normale ed a temperatura 0° C?

Risposta. $2{,}7 \cdot 10^{19}$.

3. Supponiamo che tutte le molecole d'acqua in un bicchiere siano contrassegnate in qualche modo. Dopo di ciò, l'acqua viene versata in una conduttura d'acqua. Passato un lungo periodo di tempo, l'acqua versata si è uniformemente mescolata con tutta l'acqua della Terra. Quante molecole contrassegnate troveremo nel bicchiere se lo riempiamo nuovamente con l'acqua del rubinetto?

Risposta. $\sim 10^4$.

§ 63. *Ripartizione uniforme dell'energia cinetica tra i gradi di libertà*

1. Le formule (62.1), (62.2) e (62.3) dimostrano che allo stato di equilibrio termico l'energia cinetica media di un pistone lungo l'asse di un cilindro è uguale all'energia cinetica media di moto delle molecole di gas nella stessa direzione. Il pistone, astraendo dalla sua struttura molecolare, è un

sistema meccanico ad un grado di libertà: infatti la sua posizione è definita dalla sola coordinata x. La molecola, se non consideriamo la sua struttura interna, possiede *tre gradi di libertà di traslazione*: la sua posizione nello spazio è definita solo se si conoscono le tre coordinate x, y, z. Tenendo conto del carattere caotico del moto termico, sono ugualmente probabili tutte le direzioni di velocità delle molecole. Le energie cinetiche di moto delle molecole lungo gli assi coordinati X, Y, Z sono mediamente le stesse. Dunque, allo stato d'equilibrio termico ad ogni grado di libertà di traslazione della molecola e del pistone corrisponde la stessa energia cinetica. È facile calcolare questa energia notando che l'energia cinetica totale di una molecola, secondo la formula (62.5) è $\bar{\varepsilon}_{\text{tras}} = 3/2\,\Theta = 3/2\,kT$. Quest'energia è uniformemente ripartita tra i tre gradi di libertà della molecola. Pertanto *ad un grado di libertà di traslazione corrisponde mediamente un'energia cinetica* $\bar{\varepsilon}_{\text{cin}} = 1/2\,\Theta = 1/2\,kT$.

2. Facendo la deduzione di cui sopra, abbiamo supposto che il pistone possa spostarsi lungo l'asse del cilindro in modo libero. Ma, per il risultato finale ciò non è importante. Si può immaginare, ad esempio, che il pistone sia trattenuto in posizione di equilibrio mediante una molla. Allo stato di equilibrio termico l'energia cinetica media del pistone sarà come prima uguale a $1/2\,kT$. Infatti, il periodo proprio delle oscillazioni del pistone è molto grande rispetto alla durata di collisione tra la molecola ed il pistone. Pertanto la presenza della molla non influisce in nessun modo sull'urto tra la molecola ed il pistone: quest'ultimo si comporta come se fosse libero. Ma, con una molla, il pistone acquisterà anche *energia potenziale* che subisce variazioni rapide ed irregolari sotto l'azione degli urti delle molecole circostanti. Supponiamo che la forza agente sia una forza quasi elastica, cioè proporzionale allo spostamento del pistone dallo stato di equilibrio. Troviamo il valore medio dell'energia potenziale del pistone allo stato di equilibrio termico. Sia α il coefficiente di elasticità della molla. Le oscillazioni libere del pistone saranno armoniche: $x = a\cos(\omega t + \delta)$ di pulsazione anulare $\omega = \sqrt{\alpha/M}$. L'energia potenziale del pistone è

$$\varepsilon_{\text{pot}} = 1/2\alpha x^2 = 1/2\alpha a^2\cos^2(\omega t + \delta),$$

quella cinetica è uguale a

$$\varepsilon_{\text{cin}} = 1/2M\dot{x}^2 = 1/2Ma^2\omega^2\sin^2(\omega t + \delta) = 1/2\alpha a^2\sin^2(\omega t + \delta).$$

Scriviamo queste espressioni come segue:

$$\varepsilon_{\text{pot}} = 1/4\alpha a^2[1 + \cos 2(\omega t + \delta)],$$
$$\varepsilon_{\text{cin}} = 1/4\alpha a^2[1 - \cos 2(\omega t + \delta)].$$

Poiché il coseno assume con uguale probabilità valori sia positivi che negativi, il suo valore medio è zero. Pertanto

$$\bar{\varepsilon}_{\text{pot}} = \bar{\varepsilon}_{\text{cin}} = 1/4\alpha\overline{a^2}. \tag{63.1}$$

Di qui $\varepsilon_{pot} = 1/2\, kT$. Dunque, *i valori medi delle energie cinetica e potenziale sono uguali*. Se la forza che trattiene il pistone non è elastica, avremmo ottenuto un risultato diverso.

3. La presenza del pistone non può influire sulla ripartizione finale dell'energia tra i gas che si trovano da una e dall'altra parte di esso. Se il pistone viene tolto lo scambio d'energia tra i due gas avverrà mediante collisioni dirette tra le molecole dei gas 1 e 2. L'effetto è complicato dalla diffusione (miscela) dei gas, ma le energie cinetiche medie del moto di traslazione delle molecole di entrambi i gas, in condizioni di equilibrio termico, saranno le stesse. La stessa conclusione è valida anche per una miscela di un numero arbitrario di differenti gas.

4. Prendiamo infine in considerazione la struttura molecolare del pistone e calcoliamo l'energia cinetica media del moto di traslazione delle sue molecole. Se u è la velocità del centro di massa del pistone, si ha

$$u = \frac{1}{M} \sum m_i u_i ,$$

dove m_i è la massa ed u_i la velocità delle molecole del pistone lungo l'asse X. (Al posto di u_i sarebbe più logico scrivere u_{ix}, ma omettiamo l'indice x per non ingombrare la formula.) Elevando al quadrato otteniamo

$$1/2Mu^2 = \frac{1}{2M} \sum m_i m_j u_i u_j .$$

Calcoliamo la media di quest'espressione nel tempo. Dato il carattere caotico del moto termico delle molecole del pistone $\langle u_i u_j \rangle = 0$ per $i \neq j$. Nella somma precedente è necessario tener conto solo dei termini contenenti $i = j$. Quindi si ottiene

$$1/2M \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle . \tag{63.2}$$

Abbiamo stabilito sopra che $1/2\, M \langle u^2 \rangle = 1/2\, kT$, di conseguenza,

$$\frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle = 1/2kT. \tag{63.3}$$

Supponiamo ora che tutte le molecole del pistone e quindi tutte le masse m_i siano le stesse. Allora $\sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle = N m_i^2 \langle u_i^2 \rangle$, dove $N = \dfrac{M}{m_i}$ è il numero totale delle molecole del pistone. Si ottiene in definitiva

$$1/2m_i \langle u_i^2 \rangle = 1/2kT. \tag{63.4}$$

In tal modo, anche per le molecole del pistone ha luogo la ripartizione uniforme dell'energia cinetica secondo i gradi di libertà: ad ogni grado di libertà di traslazione corrisponde mediamente un'energia cinetica uguale a $1/2\,kT$. Naturalmente, questo è valido non solo per l'energia di moto lungo l'asse del cilindro ma, tenendo conto del carattere caotico del moto termico, anche per l'energia di moto delle molecole in qualsiasi direzione. La supposizione che tutte le molecole del pistone siano identiche non ha nessun'importanza.

5. Il ragionamento riportato permette di eleminare la restrizione posta nel paragrafo precedente sulla densità dei gas. Infatti, prendiamo come pistone un gas denso a piacere rinchiuso tra due pareti rigide. Alle molecole di gas è applicabile il risultato (63.4). Ciò dimostra la validità del teorema sulla ripartizione uniforme dell'energia cinetica tra i gradi di libertà, qualunque sia la densità dei gas.

6. Non è necessario riferire il nostro ragionamento al pistone. Per ogni corpo, purché in condizioni di equilibrio termico, ad ogni grado di libertà di traslazione corrisponde mediamente la stessa energia cinetica $1/2\,kT$. Utilizzando questo teorema ed eseguendo a ritroso i ragionamenti che ci hanno portato alla formula (63.2), possiamo ottenere un nuovo ed essenziale risultato. Supponiamo che un corpo macroscopico arbitrario si trovi in un mezzo gassoso o liquido nel quale può liberamente spostarsi in tutte le direzioni. Si può anche supporre che non ci siano né forza di gravità, né altri campi di forza. Possiamo inoltre supporre che il corpo sia mantenuto nella posizione di equilibrio mediante qualche forza, ad esempio mediante la forza di spinta di Archimede, la forza elastica di una molla, ecc. In ogni caso il centro di massa del corpo deve effettuare moti termici disordinati la cui velocità V soddisfa l'equazione

$$1/2M\,\langle V^2 \rangle = \frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle v_i^2 \rangle .$$

Nel ragionamento precedente avevamo considerato conosciuto il primo membro di quest'uguaglianza. Ora, al contrario, è noto il secondo membro ed è necessario trovare il primo. Poiché la molecola ha tre gradi di libertà di traslazione, si ha $1/2\,m_i \langle v_i^2 \rangle = 3/2\,kT$, e perciò

$$\frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle v_i^2 \rangle = 3/2kT \frac{\Sigma m_i}{M} = 3/2kT.$$

Questo ci dà

$$1/2M\,\langle V^2 \rangle = 3/2kT. \tag{63.5}$$

Dunque, *al moto di traslazione del centro di massa di un corpo macroscopico corrisponde mediamente la stessa energia* $3/2\,kT$ *corrispondente al*

moto di traslazione di una sola molecola. Da questo punto di vista ogni corpo macroscopico si comporta come una molecola gigantesca.

È evidente che un corpo, che ruota attorno ad un asse fisso, purché il sistema sia in condizioni di equilibrio termico, possiede in media una energia cinetica uguale a $1/2\,kT$. Per dimostrarlo, è sufficiente osservare che la velocità angolare Ω di rotazione di un corpo attorno ad un asse immobile è uguale al rapporto tra il momento della quantità di moto del corpo ed il suo momento d'inerzia I rispetto allo stesso asse, cioè

$$\Omega = \frac{\Sigma m_i r_i u_i}{I},$$

dove u_i è la componente della velocità dell'i-esima molecola perpendicolare all'asse di rotazione ed al raggio vettore r_i. Per analogia con la formula (63.2) otteniamo

$$1/2I\langle \Omega^2 \rangle = \frac{1}{2I} \sum m_i^2 r_i^2 \langle u_i^2 \rangle,$$

da cui

$$1/2I\langle \Omega^2 \rangle = 1/2kT\frac{\Sigma m_i r_i^2}{I} = 1/2kT.$$

7. I ragionamenti riportati possono essere considerati come argomenti importanti che dimostrano il *teorema classico della equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà* e chiariscono il suo significato in singoli casi. Diamo, senza dimostrazione, l'enunciato generale di questo teorema, ma prima ricordiamo alcune nozioni di meccanica classica.

Nella teoria classica gli atomi sono considerati come punti materiali, ed ogni corpo macroscopico è considerato come un sistema di punti materiali. Se il numero di punti materiali del sistema è uguale a N e sul sistema non è posto alcun vincolo supplementare che limiti la libertà del suo moto, sono necessarie $3N$ coordinate per assegnare univocamente la posizione di tutti i punti del sistema. La teoria classica utilizza però anche modelli meccanici in cui sul moto dei punti materiali sono imposte determinate restrizioni, i vincoli. In presenza di vincoli il numero di coordinate indipendenti necessarie per definire univocamente la configurazione, cioè la posizione di tutti i punti del sistema, diminuisce. Come coordinate indipendenti si possono prendere le coordinate cartesiane dei punti materiali in funzione delle quali possono essere espresse tutte le altre coordinate. Il numero di queste coordinate indipendenti f si chiama *numero di gradi di libertà del sistema.* Non è necessario utilizzare le coordinate cartesiane, si possono prendere f quantità qualsiasi $q_1, q_2, \ldots, q_f$, purché definiscano in modo univoco la configurazione del sistema. Queste quantità sono dette *coordinate generalizzate* e le loro derivate rispetto al tempo $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f$ si chiamano *velocità generalizzate.*

I raggi vettori r_i dei punti materiali del sistema sono funzioni delle coordinate generalizzate

$$r_i = r_i(q_1, q_2, \dots, q_f).$$

Quindi,

$$v_i = \dot{r}_i = \frac{\partial r_i}{\partial q_1}\dot{q}_1 + \frac{\partial r_i}{\partial q_2}\dot{q}_2 + \dots + \frac{\partial r_i}{\partial q_f}\dot{q}_f,$$

cioè le usuali velocità v_i dei punti materiali del sistema sono funzioni omogenee lineari delle velocità generalizzate $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$. I coefficienti che compaiono in questa formula dipendono, in generale, da tutte le coordinate generalizzate del sistema meccanico. Utilizzando l'espressione ottenuta, per l'energia cinetica del sistema, abbiamo

$$E_{\text{cin}} = 1/2 \sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2 = 1/2 \sum_{i=1}^{f} \sum_{k=1}^{f} a_{ik}\dot{q}_i\dot{q}_k. \tag{63.6}$$

L'energia cinetica si presenta in una forma quadratica delle velocità generalizzate $\dot{q}_i$. I coefficienti a_{ik} di questa forma dipendono generalmente dalle coordinate generalizzate $q_1, q_2, \dots$

Nel caso generale i termini della somma (63.6) sono prodotti delle differenti velocità generalizzate. Per questa ragione i termini della somma non possono in generale essere interpretati come energie cinetiche corrispondenti a determinati gradi di libertà del sistema. Ma le coordinate generalizzate si possono sempre scegliere in modo che tale interpretazione diventi possibile. Infatti, in matematica si dimostra che, per una scelta conveniente delle coordinate generalizzate, la forma quadratica (63.6) può essere sempre ridotta alla cosiddetta *forma diagonale*, cioè ad una forma tale che contiene solo termini quadratici e non contiene prodotti a due a due delle velocità generalizzate. Scelte così le coordinate generalizzate, si ha

$$E_{\text{cin}} = 1/2 \sum_{i=1}^{f} a_i\dot{q}_i^2, \tag{63.7}$$

dove i coefficienti a_i sono funzioni delle coordinate generalizzate. Se viene eccitato solo l'i-esimo grado di libertà, la somma (63.7) viene ridotta ad un termine $1/2 a_i\dot{q}_i^2$. Perciò questo termine può essere interpretato come l'energia cinetica corrispondente all'i-esimo grado di libertà. Dunque, con una scelta opportuna delle coordinate generalizzate, l'energia cinetica totale del sistema è presentata come somma delle energie cinetiche corrispondenti ai singoli gradi di libertà. Ad esempio, se per assi coordinati prendiamo gli assi principali di rotazione di un solido, la sua energia cinetica ad

ogni istante può essere presentata con l'espressione

$$E_{\text{cin}} = \frac{M}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2}(I_x\dot{\varphi}_x^2 + I_y\dot{\varphi}_y^2 + I_z\dot{\varphi}_z^2),$$

dove M è la massa del corpo, x, y, z sono le coordinate cartesiane del suo centro di massa, I_x, I_y, I_z i momenti d'inerzia del corpo rispetto agli assi coordinati, $\dot{\varphi}_x$, $\dot{\varphi}_y$, $\dot{\varphi}_z$ le velocità angolari di rotazione del corpo attorno agli stessi assi.

Nel seguito, esponendo la teoria della capacità termica, supporremo che le coordinate generalizzate siano scelte in modo che l'energia cinetica venga rappresentata da un'espressione del tipo (63.7), cioè come somma di termini quadratici.

8. Poiché tra le particelle di un sistema esistono interazioni, nel moto termico l'energia di ogni particella varia rapidamente ed in modo disordinato nel tempo. Variano quindi in modo disordinato anche i termini della somma (63.7). Nella teoria cinetico-molecolare è di grande interesse la conoscenza dei valori medi di questi termini. Il teorema fondamentale applicabile ai sistemi classici stabilisce che *in uno stato di equilibrio termico ad ogni grado di libertà corrisponde in media la stessa energia cinetica.* Questa tesi è detta *teorema di equipartizione dell'energia cinetica secondo i gradi di libertà.* Le prime dimostrazioni di questa tesi sono state date, per casi particolari, da Maxwell e Boltzmann. La dimostrazione generale è data in meccanica statistica, ma non rientra nei temi del nostro corso. Ci limitiamo solo all'osservazione che questa dimostrazione si fonda, da un lato, *sull'ipotesi dell'applicabilità delle leggi della meccanica classica ai sistemi atomico-molecolari,* e dall'altro su un'ipotesi generale di carattere probabilistico (la cosiddetta *ipotesi ergodica*) la quale dev'essere accettata per avere accordo tra la fisica statistica e la termodinamica assiomatica.

L'energia cinetica media, che corrisponde ad un grado di libertà di ogni sistema atomico-molecolare, in condizioni d'equilibrio termico, è uguale a $1/2\ kT$. Possiamo facilmente convincerci, se supponiamo che il sistema considerato si trovi in contatto termico con un gas monoatomico alla stessa temperatura. Poiché per il gas quest'energia è uguale a $1/2\ kT$, secondo il teorema dell'equipartizione sarà lo stesso anche per ogni grado di libertà del sistema considerato.

Se le coordinate generalizzate sono scelte in modo che nell'espressione (63.6) figurino anche i prodotti di due velocità generalizzate, diventa superfluo parlare della ripartizione dell'energia cinetica secondo i gradi di libertà. In questo caso il teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica secondo i gradi di libertà viene generalizzato. Essendo E_{cin} una funzione omogenea delle velocità generalizzate di secondo grado, secondo il teorema di Eulero si ha

$$\sum_i \frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{q}_i}\dot{q}_i = 2E_{\text{cin}}. \tag{63.8}$$

In meccanica statistica si dimostra che, in condizioni di equilibrio termodinamico, i valori medi di tutti i termini del primo membro sono gli stessi. Ciò conduce al seguente risultato:

$$1/2 \langle \frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \rangle = 1/2kT, \tag{63.9}$$

che è una generalizzazione del teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica secondo i gradi di libertà.

9. Se due gas perfetti, alla stessa temperatura e non reagenti chimicamente, vengono mescolati tra loro, in questo caso le energie cinetiche medie del moto di traslazione delle molecole di ognuno dei gas non cambieranno. In altre parole, in seguito al mescolamento non varieranno le temperature dei gas. Quest'affermazione non è affatto evidente per i gas poliatomici, essendo un corollario del teorema di equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà. Infatti la temperatura del gas è definita dall'energia cinetica media del moto di traslazione delle sue molecole. Se il gas è poliatomico, la sua energia interna è ripartita in modo ben determinato tra energia cinetica di traslazione, energia di rotazione ed energia del moto interno della molecola. La costanza della temperatura significa che in conseguenza del mescolamento tale ripartizione resta invariata per ogni gas, e ciò deriva direttamente dal teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica secondo i gradi di libertà.

Anche la dimostrazione della legge di Dalton per i gas poliatomici è fondata sullo stesso teorema. Consideriamo due gas non reagenti chimicamente. Siano $\bar{E}_{1\,\text{tras}}$ ed $\bar{E}_{2\,\text{tras}}$ le energie cinetiche medie di traslazione di tutte le molecole di questi gas. Supponiamo che prima e dopo il mescolamento i gas occupassero lo stesso volume V. Allora prima del mescolamento $P_1 V = 2/3\bar{E}_{1\,\text{tras}}$, $P_2 V = 2/3\bar{E}_{2\,\text{tras}}$. Se prima del mescolamento le temperature di entrambi i gas erano le stesse, dopo il mescolamento le energie $\bar{E}_{1\text{tras}}$ ed $\bar{E}_{2\,\text{tras}}$ non varieranno, e pertanto la pressione della miscela di gas P sarà definita dalla relazione

$$PV = 2/3\bar{E}_{\text{tras}} = 2/3(\bar{E}_{1\,\text{tras}} + \bar{E}_{2\,\text{tras}}) = (P_1 + P_2)V.$$

Ne segue che $P = P_1 + P_2$, cioè la pressione di una miscela di gas perfetti è uguale alla somma delle pressioni parziali di questi gas.

§ 64. *Moto browniano*

1. I risultati esposti nel paragrafo precedente sono stati in modo brillante confermati sperimentalmente nel fenomeno del *moto browniano*. Questo fenomeno è stato scoperto nel 1827 dal botanico inglese Brown (1773-1858) durante le prove degli obiettivi acromatici appena entrati in uso.

Questo fenomeno consiste nel fatto che tutte le piccolissime particelle in sospensione in un liquido sono continuamente in agitazione. Questo moto non cessa mai ed in una catinella chiusa (per impedire l'evaporazione) lo si può osservare per giorni, mesi ed anni. Si può osservarlo nelle inclusioni liquide del quarzo, che contano millenni. Il moto è eterno e spontaneo.

Il moto browniano osservato nei liquidi è tanto più intenso quanto più piccola è la viscosità del liquido. Esso è appena osservabile nella glicerina, mentre nei gas questo moto è molto intenso. Perrin è riuscito ad osservare il moto browniano di goccioline che si trovano sulle «macchie nere» delle bolle di sapone (cioè sugli strati più sottili della pellicola di sapone). Il diametro di queste goccioline è di 100-1000 volte più grande dello spessore della pellicola di sapone. Si può trascurare il moto browniano diretto perpendicolarmente alla pellicola, ma nel piano della pellicola stessa esso si svolge in modo molto intenso (quasi come nei gas). In uno stesso liquido il moto browniano si svolge in modo tanto più intenso quanto più piccole sono le dimensioni delle particelle in sospensione, e l'intensità di moto aumenta con la temperatura del liquido. Il moto browniano non dipende assolutamente dal materiale delle particelle. In uno stesso liquido due particelle si muovono in un modo assolutamente identico se le loro dimensioni e la forma sono le stesse: in questo caso non giocano nessun ruolo né la natura né la densità della sostanza delle particelle.

I moti browniani di particelle, che si trovano anche molto vicino le une alle altre, sono assolutamente indipendenti, cosicché non è neppure il caso di parlare di qualche corrente, cioè dell'origine convettiva del moto browniano. Il moto browniano è causato dalle spinte che le particelle in sospensione subiscono da parte delle molecole circostanti in agitazione termica. Le spinte non si equilibrano mai esattamente, per cui in ogni istante la particella si muove in una certa direzione. Dopo un breve periodo di tempo la direzione della forza risultante delle spinte da parte delle molecole circostanti cambia e la particella comincia a muoversi in un'altra direzione. Dunque, sotto l'azione degli urti delle molecole del mezzo circostante, la velocità delle particelle varia in modo continuo e disordinato in grandezza e direzione. Questo è il moto browniano. È curioso notare che Lucrezio (nel poema « De natura rerum ») aveva previsto e descritto questo fenomeno ma, certo, non aveva avuto la possibilità di osservarlo.

2. La formula (63.5) è alla base della teoria quantitativa del moto browniano. Se fosse possibile misurare la velocità istantanea di una particella browniana, con l'aiuto di questa formula si potrebbe calcolare la costante di Boltzmann k e da questa costante anche il numero di Avogadro $N \approx \frac{R}{k}$. Sono stati fatti tentativi per fare tali misure ma essi hanno immancabilmente portato a risultati contradditori. Il fatto è che in pratica è impossibile misurare in modo preciso la velocità istantanea V di una particella. Se misuriamo la distanza tra due posizioni di una particella browniana e la dividia-

mo per il tempo τ impiegato per percorrerla, otteniamo una velocità dell'ordine di alcuni micron al secondo. A questa velocità di moto corrisponde una energia cinetica di circa 10^5 volte minore di quella che dovrebbe essere. Per quanto piccolo sia l'intervallo τ, il percorso della particella browniana tra le posizioni considerate non è rettilineo, ma è composto da un enorme numero di zig-zag che si succedono in modo continuo e disordinato.

La verifica dell'interpretazione cinetico-molecolare del moto browniano ed il calcolo dei valori delle costanti k e N diventarono possibili solo dopo che Einstein, nel 1905, ebbe elaborato una teoria matematica del moto browniano, che non include la velocità istantanea della particella browniana. Al posto di questa velocità, è stata introdotta la lunghezza di un segmento rettilineo che congiunge la posizione della particella in due istanti differenti: una grandezza quindi che può essere misurata sperimentalmente. È interessante osservare che, elaborando la sua teoria, Einstein non conosceva affatto l'esistenza del moto browniano. Egli ha predetto questo fenomeno ed ha costruito la sua teoria quantitativa completa. Il fisico polacco Marian Smoluchowski (1872-1917) nel 1906, indipendentemente da Einstein, elaborò una teoria quantitativa del moto browniano, che portò ad una formula finale approssimata: essa differisce dalla formula di Einstein per un fattore numerico vicino all'unità. Riportiamo qui una deduzione semplificata della formula di Einstein, mentre nel § 93 sarà riportata un'altra deduzione più rigorosa e più vicina a quella di Einstein.

3. Poniamo che la particella browniana sia una pallina di raggio a, e studiamo il suo moto in un liquido. Se una piccola sfera di raggio a si muove in modo uniforme in un liquido con una velocità V, allora, come mostrano l'esperienza e la teoria, essa è soggetta all'azione di una forza di resistenza F proporzionale alla velocità V. Il coefficiente di proporzionalità nella formula

$$V = BF \tag{64.1}$$

è detto *mobilità della particella*. Per una particella a forma sferica Stokes (1819-1903) ha calcolato teoricamente la mobilità che è uguale a

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}, \tag{64.2}$$

dove η è il coefficiente di attrito interno del liquido. Quindi, la mobilità di una particella sferica è inversamente proporzionale al suo raggio. La si può misurare determinando la velocità di caduta in moto permanente sotto l'azione della forza di gravità (più precisamente, sotto l'azione della differenza tra la forza di gravità e la forza di spinta verso l'alto di Archimede). È sufficiente misurare la mobilità di una particella grossa. Se il suo raggio è uguale ad a_0 e la mobilità è B_0, la mobilità di una particella di raggio a può essere trovata con la formula $B = \frac{a_0}{a} B_0$.

L'equazione di moto di una particella browniana lungo l'asse X è

$$M\ddot{x} = -\frac{1}{B}\dot{x} + X.$$

Il primo termine del secondo membro è la *forza d'attrito regolare* dovuta al moto di una particella browniana con una velocità $\dot{x}$. Il secondo termine X tiene conto degli *urti agenti in modo disordinato*, ai quali è soggetta la particella browniana da parte delle molecole circostanti. In sostanza anche il primo termine, la forza d'attrito, è dovuto agli urti molecolari. Però, se la particella è già in moto, gli urti agenti contro il moto sono in media più forti degli urti agenti nel senso del moto. Questa è la circostanza di cui tiene conto il termine $-\dot{x}/B$. Invece, il termine X è la forza degli urti che agirebbe sulla particella, se quest'ultima fosse immobile. Il valore medio di questa forza è uguale a zero.

Moltiplichiamo l'equazione precedente per x e trasformiamola, utilizzando le seguenti identità:

$$\frac{d}{dt}x^2 = 2x\dot{x}; \qquad \frac{d^2}{dt^2}x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}.$$

Otteniamo

$$M\frac{d^2}{dt^2}x^2 + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}x^2 - 2M\dot{x}^2 = 2Xx.$$

Calcoleremo la coordinata x dalla posizione che occupava la particella all'istante $t = 0$. Scriviamo l'equazione precedente per ognuna delle particelle browniane identiche, sommiamo e dividiamo per il numero di tutte le particelle. In breve, prendiamo la media dell'equazione precedente su tutte le particelle. Essendo caotico il moto molecolare, $\langle Xx \rangle = 0$. Inoltre, secondo la formula (63.5), $\langle M\dot{x}^2 \rangle = kT$. Quindi si ottiene

$$M\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \tag{64.3}$$

4. Non è necessario risolvere quest'equazione nella forma generale. È più logico scegliere un cammino più breve. Dimostriamo che la media del quadrato dello spostamento $\langle x^2 \rangle$ di una particella browniana è proporzionale al tempo t. A questo scopo notiamo che tutte le posizioni della particella browniana e tutti gli istanti sono assolutamente equivalenti. Ne segue che lo spostamento della particella browniana durante il tempo $t_2 - t_1$ è *una funzione casuale* della differenza $t_2 - t_1$, che non dipende né da t_1, né da t_2. La parola «casuale» significa che questa funzione non è determinata dal valore della variabile indipendente $t_2 - t_1$. Per lo stesso valore di $t_2 - t_1$ lo spostamento della particella può assumere tutti i valori, ma con

probabilità differenti. La variabile indipendente $t_2 - t_1$ determina non gli spostamenti stessi, ma le loro *probabilità*. Indichiamo gli spostamenti con $x_{t_2 - t_1}$, utilizzando la variabile indipendente $t_2 - t_1$ come indice. È evidente che la somma degli spostamenti della particella per due intervalli di tempo successivi (da 0 a t e da t a $t + \tau$) è uguale al suo spostamento per l'intervallo di tempo da 0 a $t + \tau$, cioè

$$x_{t+\tau} = x_t + x_\tau .$$

Eleviamo questa relazione al quadrato, prendiamo la media e teniamo conto del fatto che $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$. Otteniamo allora

$$\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle .$$

Il valore medio $\langle x_t^2 \rangle$ è, evidentemente, una funzione regolare ordinaria nella variabile indipendente t, e univocamente determinata dal valore di questa variabile indipendente. Indicandola con $f(t)$, scriviamo la relazione precedente come segue:

$$f(t + \tau) = f(t) + f(\tau).$$

Da quest'equazione funzionale segue che $f(t)$, cioè $\langle x_t^2 \rangle$, è una funzione lineare omogenea del tempo t, come si voleva dimostrare. Questo ragionamento è, evidentemente, valido per le particelle browniane di qualsiasi forma e non solo sferiche. Dunque, dev'essere $\langle x^2 \rangle = At$. La costante A sarà determinata con la sostituzione di quest'espressione nell'equazione (64.3). Si ottiene in definitiva

$$\langle x^2 \rangle = 2kTBt. \tag{64.4}$$

Questa è la *formula di Einstein* [1], dove x significa lo spostamento della particella in una sola direzione scelta (nel nostro caso la direzione dell'asse X), cioè x è la proiezione dello spostamento totale r in questa direzione. È evidente che $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Prendendo la media e tenendo conto del fatto che $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$, si ottiene $\langle r^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$. Perciò la formula di Einstein può anche essere scritta come segue:

$$\langle r^2 \rangle = 6kTBt. \tag{64.5}$$

5. La formula (64.4) è stata, con tutta l'accuratezza possibile, confermata sperimentalmente dal fisico francese Jean Perrin (1870-1942) in una serie di ricerche iniziate nel 1908. A intervalli di tempo uguali ($t = 30$ s), Perrin trascriveva le posizioni successive di una determinata particella browniana nel campo visivo del microscopio e congiungeva queste posizioni con segmenti rettilinei. Riproduciamo qui uno dei disegni originali di

---

[1] Osserviamo che la formula dedotta da Smoluchowski si distingue da quella di Einstein (64.4) solo per la sostituzione del fattore 2 con il fattore 64/27.

Perrin (si veda fig. 46). Con il metodo descritto, su questo disegno sono riprodotti i cammini di tre particelle browniane. La lunghezza di 16 quadretti del disegno corrisponde a 50 micron, il diametro della particella browniana è uguale a 0,53 micron. È evidente che la figura riprodotta dà solo un accenno approssimato delle fantastiche spezzettature della traiettoria reale di

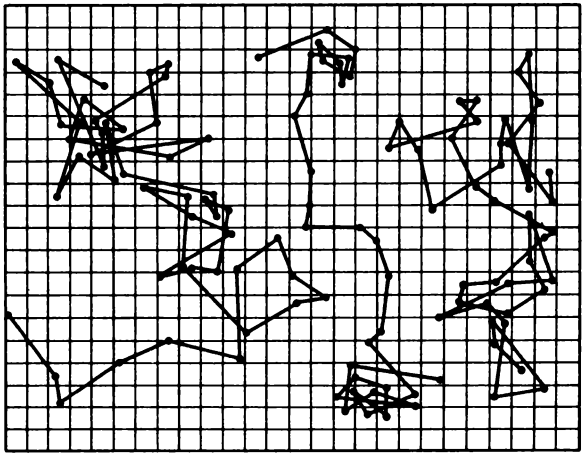

Fig. 46.

una particella. Se, ad esempio, tracciamo le posizioni della particella dopo intervalli di tempo di 100 volte più piccoli, ogni segmento rettilineo della figura sarà sostituito con una corrispondente spezzettatura a zig-zag, che è tanto complicata quanto lo è tutta la figura. Ciò permette di rendersi conto dell'impossibilità di determinare la velocità reale di una particella browniana basandosi sulla lunghezza di un segmento di retta che essa percorre durante un intervallo di tempo dato, anche se molto breve. Sulla figura è facile misurare le proiezioni degli spostamenti considerati su una direzione qualsiasi, ad esempio sull'asse orizzontale del reticolo coordinato. Fatto ciò, si può calcolare il valore medio del quadrato dello spostamento $\langle x^2 \rangle$ e con l'aiuto della formula (64.4) trovare la costante di Boltzmann k ed il numero di Avogadro N. Perrin ha ottenuto per queste costanti valori concordanti, nei limiti degli errori di misure, con gli altri metodi.

§ 65. *Moto browniano rotatorio*

Il moto browniano rotatorio, dal punto di vista teorico, è più semplice di quello di traslazione ed è soggetto più facilmente allo studio sperimentale. L'esperimento viene realizzato come segue.

Su un filo di quarzo molto fine è sospeso un piccolo specchio. Sotto

l'azione degli urti da parte delle molecole del gas circostante lo specchio compie oscillazioni di torsione intorno alla posizione di equilibrio. Questo è il *moto browniano rotatorio*. Per osservarlo, sullo specchio viene proiettato un raggio luminoso. Il raggio, riflesso dallo specchio, cade su una scala graduata. Sulla base della posizione della macchia luminosa sulla scala si può determinare la posizione angolare dello specchio. Quando lo specchio ruota di un certo angolo, il filo di sospensione si torce dello stesso angolo. Il filo, subita la torsione, acquista un'energia potenziale uguale a $1/2f\varphi^2$, dove f è il modulo di torsione di filo e φ è l'angolo di rotazione dello specchio dalla posizione di equilibrio. Se non ci fossero altre forze, lo specchio eseguirebbe oscillazioni di torsione armoniche.

Nel caso di oscillazioni armoniche i valori medi delle energie potenziale e cinetica sono uguali a $1/2kT$. Questo conduce alla formula $f\langle\varphi^2\rangle = kT$, dalla quale segue

$$k = \frac{f}{T}\langle\varphi^2\rangle\ . \tag{65.1}$$

Mediante questa formula si può calcolare la costante di Boltzmann k. Nel secondo membro figurano grandezze che possono essere misurate sperimentalmente. La quantità $\langle\varphi^2\rangle$ può essere determinata sulla base delle posizioni della macchia luminosa sulla scala a intervalli di tempo regolari. In base a queste posizioni saranno determinate le coordinate angolari dello specchio, cioè gli angoli $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$, formati dal piano dello specchio con un piano verticale fisso di riferimento. Se il numero n è abbastanza grande, la coordinata angolare α_0 del piano dello specchio nella posizione di equilibrio è uguale alla media aritmetica degli angoli $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$. Fissata così la posizione di riferimento, si determinano gli spostamenti angolari dello specchio rispetto alla posizione di equilibrio: $\varphi_1 = \alpha_1 - \alpha_0, \ldots, \varphi_n = \alpha_n - \alpha_0$, e quindi la quantità

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \ldots + \varphi_n^2}{n}\ .$$

Per determinare il modulo di torsione f del filo di sospensione, lo specchio viene ruotato rispetto alla posizione di equilibrio di un angolo grande rispetto a $\sqrt{\langle\varphi^2\rangle}$. Di conseguenza lo specchio comincerà ad eseguire oscillazioni di torsione regolari sulle quali si sovrappongono le vibrazioni browniane. Dopo aver misurato il periodo τ di queste oscillazioni di torsione, troviamo f mediante la formula

$$\tau = 2\pi\sqrt{I/f},$$

dove I è il momento d'inerzia dello specchio, che non figura nella formula (65.1). Teoricamente lo specchio può essere grande a piacere, la sua massa, le dimensioni e la forma non influiscono assolutamente sulla quantità

$\langle \varphi^2 \rangle$. La massa dello specchio è limitata solo dalla solidità del filo di sospensione. Inoltre, per la validità della teoria è necessario che la massa del filo sia trascurabile rispetto a quella dello specchio. L'esperimento è stato realizzato da Kappler nel 1932. Riportiamo i risultati di uno dei suoi esperimenti:

$$T = 287\ \mathrm{K}, \quad f = 9{,}43 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{N} \cdot \mathrm{m} = 9{,}43 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{dine} \cdot \mathrm{cm},$$

$$\langle \varphi^2 \rangle = 4{,}18 \cdot 10^{-6}.$$

Utilizzando questi risultati, si ottiene

$$k = \frac{f}{T} \langle \varphi^2 \rangle = \frac{9{,}43 \cdot 10^{-16} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-6}}{287} =$$
$$= 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K} = 1{,}38 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{erg/K}.$$

Il numero di Avogadro è allora uguale a $N = \dfrac{R}{k} = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mole}^{-1}$.

§ 66. *Teoria classica dei calori specifici dei gas perfetti*

1. *La teoria classica dei calori specifici è fondata sull'ipotesi che ai sistemi atomici e molecolari sono applicabili le leggi della meccanica classica newtoniana.* In realtà l'applicabilità della meccanica newtoniana ai sistemi atomici e molecolari è limitata. Per questa ragione la teoria classica non ha potuto dare una soluzione perfettamente soddisfacente del problema del calore specifico ed è stata sostituita con *una teoria quantistica* più generale. Tuttavia in molti casi la teoria classica conduceva a risultati che concordavano perfettamente con i risultati sperimentali. La ragione di ciò sta nel fatto che la teoria classica è un caso limite approssimato della teoria quantistica e, quindi, ha un campo di applicabilità determinato. Nei limiti di questo campo di applicabilità i risultati della teoria classica non si distinguono praticamente da quelli della teoria quantistica. Cominciamo lo studio della questione con l'esposizione della teoria classica, più semplice di quella quantistica. Quest'ordine d'esposizione ci permetterà di rivelare in modó più chiaro le difficoltà di principio della fisica classica, il cui superamento è avvenuto solo grazie allo sviluppo delle concezioni quantistiche.

Nei sistemi classici vale il teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà. In base a questo teorema si può costruire la teoria classica dei calori specifici dei gas e dei solidi. Cominciamo da quelli dei gas. Nel § 24 è stato mostrato che per i gas perfetti

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \gamma \frac{R}{\gamma - 1}. \tag{66.1}$$

Queste formule mostrano che la costante adiabatica γ determina univocamente entrambi i calori specifici C_P e C_V dei gas parfetti. Perciò per il confronto della teoria con l'esperienza è sufficiente confrontare tra loro i valori sperimentali e teorici della sola costante adiabatica γ.

L'energia interna di un gas è composta dell'energia cinetica dei moti di traslazione, di rotazione e del moto interno delle molecole e degli atomi, nonché dell'energia potenziale della loro interazione. Per i gas perfetti, in cui le forze molecolari sono trascurabilmente piccole, l'energia potenziale d'interazione delle molecole può essere trascurata.

2. Calore specifico molare dei gas monoatomici. Supponiamo che le molecole di un gas monoatomico siano punti materiali. Questi punti possono eseguire solo un moto di traslazione e tutta l'energia interna del gas si riduce all'energia cinetica di traslazione degli atomi. L'energia cinetica media per atomo è uguale a $3/2\Theta = 3/2kT$. Per l'energia interna di una mole

Tavola 3

Gas	T, K	γ
Hg	527	1,666
He	290	1,660
	93	1,673
Ne	292	1,64
Ar	288	1,65
	98	1,69

di gas si ottiene

$$U = N \cdot 3/2kT = 3/2RT, \tag{66.2}$$

dove N è il numero di Avogadro. Da questa formula troviamo il calore specifico molare a volume costante

$$C_V = dU/dT = 3/2R \approx 12{,}5\ \mathrm{J/(K \cdot mole)} \approx 3\ \mathrm{cal/(K \cdot mole)} \tag{66.3}$$

ed a pressione costante

$$C_P = C_V + R = 5/2R \approx 20{,}8\ \mathrm{J/(K \cdot mole)} \approx 5\ \mathrm{cal/(K \cdot mole)}. \tag{66.4}$$

La costante adiabatica è uguale a

$$\gamma = C_P/C_V = 5/3 = 1{,}67. \tag{66.5}$$

Per i gas monoatomici i valori sperimentali di γ sono riportati nella tabella 3. Questi valori concordano molto bene con la teoria.

3. Calore specifico molare dei gas biatomici. Il modello di molecola di un gas biatomico è costituito da due punti materiali *1* e *2* rigidamente collegati l'uno con l'altro (fig. 47). Questo modello ci fa ricordare un manubrio. Per determinare la sua posizione nello spazio è sufficiente assegnare cinque coordinate indipendenti. Infatti, la posizione del primo punto materiale è

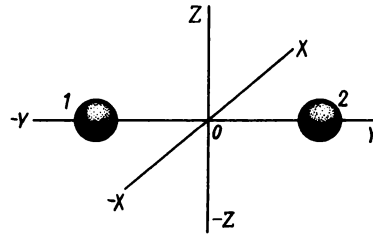

Fig. 47.

definita dalle sue coordinate cartesiane x_1, y_1, z_1; la posizione del secondo punto è definita dalle coordinate cartesiane x_2, y_2, z_2. Queste sei grandezze non sono però indipendenti, ma sono legate dalla relazione

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l_{12}^2 = \text{costante},$$

dove l_{12} è la distanza tra i punti *1* e *2* che deve essere costante; rimangono cinque coordinate indipendenti. Quindi, il nostro modello di molecola biatomica ha cinque gradi di libertà.

Nella teoria classica non è necessario fissare le coordinate che caratterizzano la configurazione della molecola, poiché è sufficiente conoscere l'energia cinetica media di tutta la molecola. Il calcolo può essere eseguito utilizzando le formule generali (63.8) e (63.9), dalle quali risulta che l'energia cinetica media della molecola è uguale a $1/2fkT$, dove f è il numero di gradi di libertà della molecola (per una molecola biatomica $f = 5$). La teoria quantistica dei calori specifici esige che l'energia cinetica totale della molecola sia ripartita tra gradi di libertà ben determinati. Come coordinate generalizzate è conveniente prendere le tre coordinate cartesiane del centro di masse della molecola biatomica ed i due angoli che definiscono la direzione dell'asse *12*. L'energia cinetica della molecola si compone dell'energia cinetica di traslazione del suo centro di massa e dell'energia cinetica di rotazione attorno a questo centro

$$E_{\text{cin}} = 1/2mv^2 + 1/2I\omega^2.$$

I è il momento d'inerzia della molecola rispetto ad un asse che passa per 0 perpendicolarmente alla retta *12*. Scomponendo v e ω nelle loro componenti, rappresentiamo E_{cin} sotto forma d'una somma di cinque termini

$$E_{\text{cin}} = 1/2mv_x^2 + 1/2mv_y^2 + 1/2mv_z^2 + 1/2I_x\omega_x^2 + 1/2I_z\omega_z^2.$$

Questa formula dà la scomposizione della grandezza E_{cin} nelle energie cinetiche corrispondenti ai tre gradi di libertà di traslazione ed ai due gradi di libertà di rotazione. Ad ognuno di questi gradi di libertà corrisponde in media un'energia cinetica uguale a $1/2kT$, si ottiene quindi il risultato di prima: $\bar{E}_{cin} = 5/2\ kT$. L'energia interna di una mole di gas biatomico, secondo la teoria classica, è data dall'espressione

$$U = N \cdot 5/2\ kT = 5/2\ RT. \tag{66.6}$$

Di qui troviamo

$$C_V = dU/dT = 5/2\ R \approx 20{,}8\ \text{J/(K} \cdot \text{mole)} \approx 5\ \text{cal/(K} \cdot \text{mole)}, \tag{66.7}$$

$$C_P = C_V + R = 7/2\ R \approx 29{,}1\ \text{J/(K} \cdot \text{mole)} \approx 7\ \text{cal/(K} \cdot \text{mole)}, \tag{66.8}$$

$$\gamma = C_P/C_V = 7/5 = 1{,}4. \tag{66.9}$$

Nella tabella 4 sono riportati i valori sperimentali di γ per alcuni gas biatomici.

Tavola 4

Gas	T, K	γ
H_2	280	1,407
N_2	293	1,398
	92	1,419
O_2	293	1,398
	197	1,411
	92	1,404

4. Calore specifico molare dei gas poliatomici. Se la molecola è assimilata ad un solido, questo modello avrà sei gradi di libertà: tre di traslazione e tre di rotazione. La sua energia cinetica media è uguale a $6 \cdot 1/2\ kT = 3\ kT$. Pertanto per i gas poliatomici $U = N \cdot 3\ kT = 3\ RT$,

$$C_V = 3\ R \approx 24{,}9\ \text{J/(K} \cdot \text{mole)} \approx 6\ \text{cal/(K} \cdot \text{mole)},$$

$$C_P = 4\ R \approx 33{,}3\ \text{J/(K} \cdot \text{mole)} \approx 8\ \text{cal/(K} \cdot \text{mole)}, \tag{66.10}$$

$$\gamma = C_P/C_V = 4/3 = 1{,}33.$$

Alla temperatura di 292 K l'esperienza fornisce per CH_4 $\gamma = 1{,}320$, per SO_2 $\gamma = 1{,}260$.

Supponiamo ora che la molecola possieda f gradi di libertà e tutta la sua

energia sia quella cinetica. Allora

$$U = \frac{f}{2} kTN = \frac{f}{2} RT,$$

$$C_V = \frac{f}{2} R, \quad C_P = \frac{f+2}{2} R, \tag{66.11}$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f}.$$

L'energia cinetica di traslazione di tutte le molecole è

$$\langle E_{\text{tras}} \rangle = N \cdot 3/2\, kT = \frac{3}{f} U.$$

Di conseguenza,

$$PV = 2/3 \langle E_{\text{tras}} \rangle = \frac{2}{f} U = RT. \tag{66.12}$$

Problema

In base alla teoria classica calcolare i calori specifici c_v e c_p di una miscela di gas perfetti composta di ν_1 moli di gas monoatomico, ν_2 moli di gas biatomico e ν_3 moli di gas poliatomico. I pesi molecolari di questi gas sono uguali a M_1, M_2, M_3 rispettivamente.

Risposta.

$$c_v = \frac{3\nu_1 + 5\nu_2 + 6\nu_3}{2(\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3)} R, \quad c_p = \frac{5\nu_1 + 7\nu_2 + 8\nu_3}{2(\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3)} R.$$

§ 67. *Riscaldamento e raffreddamento adiabatici di un gas dal punto di vista della teoria cinetico-molecolare*

1. Applichiamo i risultati ottenuti alla compressione ed alla dilatazione adiabatiche di un gas perfetto. Questo fenomeno è stato già considerato dal punto di vista della termodinamica formale (si veda § 21), ed è stato dimostrato che nella compressione adiabatica il gas si riscalda e nella dilatazione adiabatica si raffredda. La spiegazione del meccanismo fisico di questo fenomeno, come pure di qualsiasi altro, è fuori della competenza della termodinamica formale. Ciò riguarda il campo della teoria cinetica. Supponiamo che la compressione o la dilatazione adiabatiche siano realizzate mediante uno spostamento del pistone in un cilindro in cui è contenuto il gas.

Se il pistone fosse immobile, le molecole del gas lo urterebbero e si rifletterebbero in media con le stesse velocità in modulo che avevano prima dell'urto. La situazione è diversa se il pistone è in moto. Le molecole riflesse dal pistone in moto conserveranno la velocità media solo in un sistema di riferimento in cui il pistone è in riposo. Varierà invece la velocità media delle molecole rispetto alle pareti immobili del cilindro. Se il pistone si muove verso il fondo del cilindro, la velocità media delle molecole che lo urtano aumenta, il gas si riscalda. Se, invece, il pistone si muove in direzione opposta, questa velocità media diminuisce ed il gas si raffredda. Il fenomeno è analogo alla variazione di velocità di una palla perfettamente elastica quando urta una parete mobile. Se la parete e la palla si muovono l'una incontro all'altra, la palla rimbalza con velocità maggiore; se, invece, esse si muovono nella stessa direzione, allora nella riflessione la velocità della palla diminuisce. In questo modo semplice ed evidente la teoria cinetico-molecolare spiega il riscaldamento ed il raffreddamento del gas nel caso di compressione e dilatazione adiabatiche.

2. Non è difficile esprimere questi ragionamenti qualitativi in una forma quantitativa ed ottenere in tal modo l'equazione dell'adiabatica di Poisson. Se il pistone si muove in un senso o nell'altro molto rapidamente, viene distrutto l'equilibrio termodinamico del gas. Nell'urto contro il pistone varia notevolmente solo l'energia cinetica di traslazione della molecola; l'energia di rotazione e l'energia dei moti molecolari o atomici restano in media costanti. Perciò nel caso di un moto rapido del pistone nel gas appare un moto macroscopico: facendo entrare il pistone il grado di libertà di traslazione avrà un'energia cinetica maggiore dei gradi di libertà di rotazione o di oscillazione. Quest'energia sarà più piccola nel caso di un moto inverso del pistone. La ripartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà cessa di essere uniforme. Se il moto del pistone si arresta, in conseguenza delle collisioni tra le molecole incomincia il processo d'avvicinamento del gas allo stato di equilibrio termodinamico. Con ciò ha luogo la ridistribuzione dell'energia cinetica tra i differenti gradi di libertà fino a che non sarà raggiunta una ripartizione uniforme. Ma se il pistone si sposta lentamente (al limite, in modo infinitamente lento) questo processo di ridistribuzione può essere considerato già avvenuto ad ogni istante. In altre parole, ad ogni istante il gas può essere considerato in equilibrio e la trasformazione a cui esso è sottoposto, quasi-statica.

3. Dunque, supponiamo che il pistone si sposti nel cilindro in modo infinitamente lento, a velocità c (fig. 48). Per semplicità supponiamo il pistone perfettamente liscio, e l'urto delle molecole sia perfettamente elastico. Supponiamo inoltre che una molecola si muova verso il pistone con velocità v_i. Rispetto al pistone la sua velocità sarà $v_{i\,\mathrm{rel}} = v_i - c$. La componente normale della velocità relativa è uguale a $(v_{i\,\mathrm{rel}})_x = v_{ix} - c$. Indichiamo con $v'_{i\,\mathrm{rel}}$ la velocità dell'i-esima molecola rispetto al pistone dopo la riflessione. La componente tangenziale della velocità relativa non varia in conse-

guenza della riflessione, mentre quella normale cambia segno, e si avrà

$$(v'_{i\,\mathrm{rel}})_x = -(v_{i\,\mathrm{rel}})_x = -v_{ix} + c.$$

Indichiamo inoltre con v'_i la velocità di una molecola rispetto alle pareti immobili del cilindro dopo la riflessione dal pistone. La sua componente

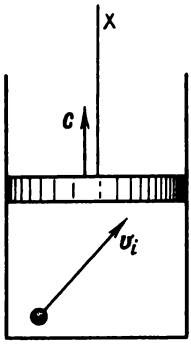

Fig. 48.

normale è uguale a $v'_{ix} = (v'_{i\,\mathrm{rel}})_x + c = -v_{ix} + 2c$, mentre la componente tangenziale è rimasta la stessa. In conseguenza della riflessione dal pistone l'energia cinetica della molecola riceverà un incremento

$$1/2m(-v_{ix} + 2c)^2 - 1/2mv^2_{ix} = -2mcv_{ix} + 2mc^2.$$

Il termine $2\,mc^2$ può essere trascurato, essendo questo termine un infinitesimo del secondo ordine in c. Indichiamo con n_i il numero di molecole nell'unità di volume le cui velocità sono uguali o, meglio, sono approssimativamente uguali a v_i. Il numero di urti di tali molecole contro il pistone durante il tempo dt è uguale a $z_i = Sn_i(v_{ix} - c)dt$, dove S è l'area del pistone. Anche qui la velocità c può essere trascurata, essendo una quantità infinitesima rispetto a v_{ix}, cioè si può porre $z_i = Sn_i v_{ix} dt$. Di conseguenza l'energia cinetica di queste n_i molecole durante il tempo dt riceverà un incremento

$$-2mcv_{ix}z_i = -2mn_i v^2_{ix} Sc\,dt = -2mn_i v^2_{ix} dV,$$

dove $dV = Scdt$ è l'incremento di volume del gas per lo stesso tempo. L'incremento dell'energia cinetica di tutto il gas è dunque

$$dE_{\mathrm{cin}} \equiv dU = -dV \sum_{v_{ix} > 0} 2mn_i v^2_{ix}.$$

Qui la sommatoria concerne solo quei gruppi di molecole che si muovono verso il pistone. Se, invece, sommiamo rispetto a tutti i gruppi di molecole, sia che si muovano verso il pistone sia che se ne allontanino, la somma ri-

sultante dovrà essere divisa per due. Con quest'interpretazione della sommatoria si ha

$$dU = -dV \sum mn_i v_{ix}^2.$$

Nel § 59 è stato dimostrato che questa sommatoria è uguale alla pressione P del gas. Perciò

$$dU + P\,dV = 0.$$

Sostituendo qui il valore di U della formula (66.12), si ottiene

$$\left(\frac{f}{2} + 1\right) PdV + \frac{f}{2} VdP = 0,$$

da cui, in base all'ultima relazione della (66.11)

$$\gamma P\,dV + V\,dP = 0.$$

Questa è l'*equazione differenziale* dell'adiabatica ottenuta nel § 21 in modo puramente termodinamico. Essendo γ una quantità costante secondo la teoria classica dei calori specifici, integrandola si ottiene l'equazione di Poisson

$$PV^\gamma = \text{costante}.$$

4. Nel caso di un moto infinitamente lento del pistone ogni riflessione della molecola è seguita da una variazione infinitesima della sua velocità. Sorge la questione in che modo in queste condizioni potrà essere ottenuta una variazione finita della temperatura del gas. È facile rispondere a questa questione: più lento è lo spostamento del pistone, più grande è il periodo di tempo necessario perché il volume del gas vari di una quantità data. Durante questo tempo si avranno più urti di molecole contro il pistone, che non nel caso di uno spostamento rapido. In ogni riflessione la variazione d'energia della molecola è tanto più piccola, quanto più lento è lo spostamento del pistone. Ma il prodotto del numero di urti per la variazione media d'energia della molecola in una riflessione non dipende dalla velocità (se la trasformazione resta sempre quasi-statica). Questo prodotto dipende solo dai volumi iniziale e finale del gas. Perciò anche l'incremento d'energia cinetica dell'agitazione termica del gas dipende solo dall'incremento del suo volume e non dipende assolutamente dalla velocità del pistone, a condizione che la trasformazione sia quasi-statica.

5. In fisica il termine « adiabatico » ha due significati. In termodinamica una trasformazione è detta adiabatica se avviene senza che vi sia scambio di calore tra il sistema e l'ambiente esterno. *In meccanica si dice che si esercita un'azione adiabatica se si fanno variare in modo infinitamente lento i parametri esterni di un sistema.* Consideriamo, ad esempio, un pendolo semplice costituito da una piccola palla sospesa ad un filo inestendibile che è fatto passare sopra un asse orizzontale. I parametri esterni di tale

sistema sono la lunghezza del filo l e l'accelerazione di gravità g. Tirando l'estremità libera del filo, si può variare l. Si può anche variare il valore di g, spostando il pendolo lungo la verticale. Se queste variazioni sono eseguite in modo abbastanza lento, le azioni sul pendolo saranno dette adiabatiche. *Le funzioni di variabili dinamiche del sistema che restano costanti nel caso di azioni adiabatiche su di esso sono dette invarianti adiabatiche*. Da questo punto di vista la grandezza PV^{γ} è l'invariante adiabatica di un sistema termoisolato costituito da un gas perfetto. Se il gas è contenuto in un cilindro termoisolato, ed il pistone viene fatto spostare rapidamente, la grandezza PV^{γ} nel corso della trasformazione non resterà in generale costante. Inoltre, visto che nel caso di spostamenti rapidi del pistone la trasformazione è irreversibile, non può essere attribuito a P un valore determinato. Se facciamo arrestare il pistone ed aspettiamo che il gas ritorni allo stato di equilibrio, la grandezza PV^{γ} in generale assumerà un valore diverso. Supponiamo, ad esempio, che il pistone venga fatto spostare ad una velocità di alcune volte superiore alla velocità media di agitazione termica delle molecole. In questo caso la maggior parte delle molecole non potrà « raggiungere » il pistone e rimbalzare da esso. La trasformazione si svolgerà allo stesso modo di una dilatazione del gas nel vuoto. Resterà costante l'energia interna del gas e con essa anche il prodotto PV, mentre la grandezza PV^{γ} acquisterà un nuovo valore.

6. Dal ragionamento svolto è evidente che *per uno stesso aumento di volume l'abbassamento della temperatura del gas sarà massimo se la dilatazione si svolge in modo quasi-statico*. Dal punto di vista della termodinamica formale, l'abbassamento della temperatura del gas è spiegato dal lavoro che il gas deve fornire nella dilatazione. Nella tecnica la dilatazione adiabatica quasi-statica di un gas, con produzione di un lavoro esterno viene utilizzata per ottenere basse temperature (si veda il § 105). A questo proposito è necessario notare che, con l'abbassamento della temperatura del gas, la sua pressione diminuisce e può risultare insufficiente per poter superare la pressione delle forze esterne. Sembrerebbe che l'ulteriore abbassamento di temperatura del gas mediante il metodo citato diventi impossibile, ma non è così. Per far dilatare ancora il gas, superando le forze esterne, non è affatto necessario utilizzare la pressione del gas stesso. È solo importante far dilatare il gas, mantenendo in moto il pistone; per fare ciò si può utilizzare un motore. In questo caso il gas continuirà a raffreddarsi, come è evidente dalle considerazioni cinetico-molecolari sviluppate. In linea di principio questo raffreddamento può continuare fino a che il gas non diventerà liquido. Certo, anche in questo caso il raffreddamento è dovuto al lavoro compiuto dal gas, ma questo è *un lavoro forzato*, che è possibile soltanto in quanto il motore mette in moto il pistone contro cui urtano le molecole del gas. In assenza del motore il gas rarefatto non potrebbe fornire un lavoro essendo la sua pressione insufficiente per superare la pressione esterna e le diverse resistenze nocive.

Problema

Stimare l'ordine di grandezza della velocità massima con la quale un proiettile può uscire da un cannone. Quali condizioni dovrà realizzare la polvere perché questa velocità sia massima?

Soluzione. Quando il proiettile si muove nella canna con una velocità maggiore di quella del moto termico delle molecole dei gas prodotti dalla combustione della polvere, questi gas quasi cessano di esercitare pressione sul fondo del proiettile e di accelerarlo. Ne segue che la velocità massima raggiungibile dal proiettile all'uscita dalla canna sarà dell'ordine della velocità media d'agitazione termica delle molecole del gas. Essa è tanto più grande, quanto più alta è la temperatura del gas di combustione e quanto più piccolo è il suo peso molecolare.

§ 68. *Teoria classica dei calori specifici dei solidi cristallini*

1. Il modello più semplice di cristallo è costituito da un reticolo cristallino regolare nei nodi del quale sono disposti atomi, che vengono assimilati a punti materiali. Gli atomi eseguono oscillazioni termiche attorno alle loro posizioni d'equilibrio. Se le ampiezze di queste oscillazioni sono piccole, esse sono armoniche. L'energia di ciascun atomo è composta da energia cinetica e potenziale. Ad ogni grado di libertà corrisponde in media un'energia cinetica uguale a $1/2\,kT$. Come è stato mostrato nel § 63, nel caso di oscillazioni armoniche ad un grado di libertà corrisponde in media la stessa energia potenziale, cioè $1/2\,kT$. Dunque, il valore medio dell'energia totale corrispondente ad un grado di libertà oscillatorio è uguale a

$$\bar{\varepsilon}_{\text{osc}} = \bar{\varepsilon}_{\text{cin}} + \bar{\varepsilon}_{\text{pot}} = kT. \tag{68.1}$$

Ora è facile calcolare il calore specifico del reticolo cristallino. Supponiamo, per semplicità, che tutti gli atomi siano identici. Qgni atomo possiede tre gradi di libertà oscillatori e pertanto ad esso corrisponde un'energia media uguale a $3\,kT$. Moltiplicando questa quantità per il numero di Avogadro N, otteniamo l'energia interna di una mole di solido $U = N \cdot 3\,kT = 3\,RT$. Da qui, si ottiene

$$C_V = dU/dt = 3\,R \approx 24{,}9\ \text{J/(K} \cdot \text{mole)} \approx 6\,\text{cal/(K} \cdot \text{mole)}. \tag{68.2}$$

Già nel 1819, Dulong (1785-1838) e Petit (1791-1820) hanno stabilito una regola empirica secondo la quale *il prodotto del calore specifico di un elemento chimico allo stato solido per la sua massa atomica è approssimativamente lo stesso per tutti gli elementi, ed è uguale a circa* 6 cal/(K · mole). Vediamo che la regola di Dulong e Petit trova una semplice spiegazione nella teoria classica del calore specifico. La nostra dimostrazione indica che la regola di Dulong e Petit concerne il calore specifico molare a volume costante. Nella tabella 5 sono riportati alcuni calori specifici molari nell'intervallo di temperatura da 15 a 100 °C.

2. Supponiamo ora che il corpo solido sia un composto chimico, ad esempio NaCl. Il suo reticolo cristallino è costituito da atomi differenti. *La capacità termica atomica di una mole di un composto chimico si dice capacità termica molare o molecolare*: essa è uguale al prodotto del calore specifico per il peso molecolare. È evidente che la massa molecolare di un composto chimico è uguale alla somma delle masse atomiche di tutti gli atomi

Tavola 5

Elemento	C_V, cal/(K · mole)	Elemento	C_V, cal/(K · mole)
C	1,44	Pt	6,11
B	2,44	Au	5,99
Al	5,51	Pb	5,94
Ca	5,60	U	6,47
Ag	6,11		

che costituiscono la molecola. Per l'applicabilità del teorema dell'equipartizione dell'energia tra i gradi di libertà non importa che gli atomi siano identici o no. Ogni atomo possiede tre gradi di libertà oscillatori a cui corrisponde in media un'energia di 3 kT. Se la molecola ha n atomi, la sua energia media è uguale a 3 nkT. Il calore specifico molare del composto sarà 3 nkN = 3 nR, cioè n volte più grande di quanto sarebbe se le sue molecole fossero monoatomiche. In altre parole, *il calore specifico molare di un composto solido è uguale alla somma dei calori specifici molari degli elementi che lo costituiscono*. Questa regola è stata scoperta empiricamente ed è chiamata legge di Joule e Kopp. Joule ha enunciato questa legge nel 1844, ma solo nel 1864 essa è stata definitivamente formulata da Kopp e confermata da una quantità enorme di fatti raccolti dallo stesso Kopp. Osserviamo che la legge di Joule-Kopp, che può essere formulata: «Il calore specifico molare di un composto solido è approssimativamente uguale alla somma dei calori specifici molari degli elementi che lo compongono», possiede una maggiore generalità della regola di Dulong e Petit. Questa regola può essere violata nel senso che i calori specifici molari degli elementi che formano un composto chimico possono differire tra loro, tuttavia la legge di Joule-Kopp resta valida. È appunto ciò che è stato stabilito da Kopp.

§ 69. *Insufficienza della teoria classica dei calori specifici. Nozioni di teoria quantistica (aspetti qualitativi)*

1. Il confronto della teoria classica dei calori specifici con l'esperienza, dimostra che questa teoria descrive in sostanza correttamente i fenomeni di un certo genere. Ma essa non può spiegare molti fenomeni, ed alcuni risultati sperimentali contraddicono questa teoria.

Prima di tutto, *la teoria classica non spiega la dipendenza tra calore specifico dei corpi e temperatura.* Per illustrare questo fatto, nella tabella 6 sono riportati i valori di C_V per l'idrogeno gassoso a differenti temperature.

Tavola 6

T, K	C_V, cal/(K · mole)	T, K	C_V, cal/(K · mole)
35	2,98	1200	5,49
100	3,10	1600	5,76
290	4,90	1800	5,92
600	5,08	2000	6,06
800	5,22	2500	6,40
1000	5,36		

Si potrebbe cercare di spiegare la dipendenza tra calore specifico e temperatura con la non armonicità dei gradi di libertà oscillatori a grandi ampiezze di oscillazioni. Ad esempio, nel caso della molecola d'idrogeno l'interazione degli atomi implica le loro oscillazioni lungo l'asse YY (fig. 47). Se le oscillazioni non sono armoniche, l'energia cinetica media per un grado di libertà non è uguale alla corrispondente energia potenziale media. Il rapporto tra queste energie dipende dall'ampiezza delle oscillazioni, cioè, in ultima analisi, dalla temperatura del gas. A temperature elevate il tener conto delle oscillazioni migliora i risultati della teoria poiché il calore specifico legato al grado di libertà oscillatorio varia con la temperatura. Ma queste considerazioni non sono più valide a basse temperature, dove gli scarti tra la teoria classica con i risultati sperimentali si manifestano in modo particolarmente evidente. A basse temperature, secondo le concezioni della teoria classica, le ampiezze di oscillazione sono piccole, e pertanto le oscillazioni stesse possono essere considerate armoniche. In questo caso la teoria classica prevede per C_V un valore uguale a 7 cal/(K · mole) al posto di 3 cal/(K · mole) fornito dall'esperienza. L'esperienza dimostra che al di sotto di 100 K l'idrogeno comincia a comportarsi come un gas monoatomico. Notiamo ancora il fatto sperimentale che nell'avvicinarsi allo zero assoluto le capacità termiche C_V e C_P di tutti i corpi tendono a zero.

2. La teoria classica è incoerente. Secondo il teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica, tutti i gradi di libertà sono equivalenti. Pertanto sufficiente calcolare il *numero totale* di gradi di libertà senza badare alla loro natura. Ma la teoria classica, basandosi su ragioni incomprensibili, tiene conto di certi gradi di libertà e ne scarta altri. Ad esempio, l'atomo di un gas monoatomico è considerato dalla teoria classica come un punto materiale avente tre gradi di libertà, ottenendo risultati in accordo con l'esperienza. Ma l'atomo non è un punto senza dimensioni. Se lo si considerasse come un corpo solido, dovrebbe possedere sei gradi di libertà: tre di trasla-

zione e tre di rotazione. Il valore teorico di C_V di un gas monoatomico aumenterebbe fino a 6 cal/(K · mole). L'atomo non è un corpo solido ed ha una struttura interna. Il numero di suoi gradi di libertà è ben superiore a sei. Pertanto considerando conseguentemente il calore specifico molare C_V di un gas monoatomico, secondo la teoria classica, dovrebbe essere ben più grande di 6 cal/(K · mole), ma ciò contraddice i dati sperimentali.

Consideriamo ora una molecola biatomica. La teoria classica tiene conto delle sue rotazioni intorno agli assi *XX* e *ZZ* (si veda fig. 47), ma non prende in considerazione la rotazione intorno all'asse *YY*. Quest'ultima, nella teoria classica, viene esclusa in base al fatto che non ha senso parlare di rotazione dei punti materiali *1* e *2* intorno alla retta *12* che li unisce. Ma questa argomentazione è formale e non convincente, poiché gli atomi non sono punti materiali. Se consideriamo gli atomi *1* e *2* come corpi solidi, ogni atomo avrà 6 gradi di libertà e tutta la molecola ne avrà *12*. A questi gradi di libertà corrisponde l'energia cinetica media uguale a 6 kT. A quest'energia è ancora necessario aggiungere l'energia potenziale media degli atomi oscillanti lungo la retta *12* che è uguale a $1/2\ kT$. Quindi, otteniamo in totale $13/2\ kT$, e pertanto la capacità termica molare C_V per questo modello di gas biatomico deve essere uguale a 13 cal/(K · mole). Tenendo conto della struttura interna degli atomi, questo valore cresce ancor più.

3. Una certa concordanza con l'esperienza si ottiene, nella teoria classica, grazie all'utilizzazione di modelli meccanici in cui legami sovrapposti limitano la libertà di moto. L'idea dei legami è presa dalla meccanica razionale dove questi vincoli sono usati come artifici per facilitare la soluzione dei diversi problemi dell'equilibrio e del moto di sistemi meccanici macroscopici idealizzati. In realtà nei corpi macroscopici non esiste alcun legame e tanto più non esistono legami nei sistemi atomici. Ad esempio, la molecola biatomica è spesso considerata come un sistema inalterabile di due punti materiali legati tra loro da una sbarra rigida senza peso. È evidente che in realtà non è così: non esiste alcuna sbarra che lega gli atomi delle molecole. Si tratta di un modello macroscopico idealizzato di un sistema atomico. Per i sistemi macroscopici la fisica è capace di scoprire la natura fisica dei legami e di stabilire quando si può utilizzare questa idealizzazione. Ma la fisica classica non può spiegare perché in un certo campo di fenomeni i sistemi atomici si comportano approssimativamente come i modelli macroscopici a legami.

4. Consideriamo, infine, il calore specifico dei metalli. Un metallo è composto di ioni positivi che eseguono vibrazioni termiche intorno ai nodi del reticolo cristallino. Tra loro si muovono i cosiddetti elettroni liberi, cioè gli elettroni legati in modo relativamente debole agli ioni del reticolo. Questi elettroni si comportano come un gas elettronico. La presenza degli elettroni liberi spiega l'alta conducibilità elettrica dei metalli. In base alla conducibilità elettrica si può valutare la concentrazione di elettroni liberi. Essa è risultata essere dello stesso ordine della concentrazione degli ioni del reti-

colo cristallino. La teoria classica del calore specifico fa astrazione dalla presenza del gas elettronico, essa tiene conto solo delle oscillazioni termiche degli ioni, e grazie a questo fatto arriva a un valore corretto per $C_V = 6$ cal/(K · mole) (regola di Dulong e Petit). Tuttavia si dovrebbe tener conto del contributo dato dagli elettroni. Se assimiliamo gli elettroni a punti materiali, ad ogni elettrone libero corrisponderà un'energia cinetica media uguale a $3/2\ kT$. Pertanto secondo la teoria classica il calore specifico del gas elettronico sarebbe confrontabile con quello del reticolo. L'esperienza dimostra però che gli elettroni liberi non portano praticamente alcun contributo al calore specifico dei metalli.

5. Dunque, i dati sperimentali portano alla conclusione che i fenomeni si svolgono sempre in modo tale che *non tutti i gradi di libertà contribuiscono al calore specifico, ma solo alcuni*. Con l'abbassamento di temperatura alcuni gradi di libertà diventano poco efficaci e, infine, sono eliminati completamente. Questi gradi di libertà vengono definiti « congelati ». Al contrario, quando si aumenta la temperatura, cominciano a manifestarsi gradi di libertà nuovi che prima erano o poco efficaci o congelati completamente. Ciò significa che la legge classica dell'equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà non è sempre valida e richiede una precisazione. È paradossale che i successi della teoria classica sono dovuti al fatto che in pratica essa rinuncia ad applicare questa legge ai sistemi concreti. Essa elimina alcuni gradi di libertà mediante la sovrapposizione sul sistema di legami idealmente rigidi, il che significa che questi gradi di libertà vengono considerati congelati.

6. Tutte queste difficoltà sono state superate solamente dopo la costruzione della teoria quantistica dei calori specifici. Senza entrare nei dettagli, ci limitiamo ad alcuni aspetti qualitativi. Nel § 58 è stato già detto che l'energia interna dei sistemi atomici può assumere solo *valori discreti*. A titolo d'esempio consideriamo un oscillatore armonico, cioè una particella la quale, secondo le rappresentazioni classiche, può eseguire vibrazioni armoniche sotto l'azione d'una forza quasi-elastica: una forza proporzionale alla deviazione della particella dalla posizione d'equilibrio. Una molecola biatomica, quando si tratta di piccole vibrazioni dei suoi atomi l'uno rispetto all'altro, può essere considerata come un oscillatore armonico. Come si dimostra nella meccanica quantistica, i valori possibili dell'energia vibrazionale di questo sistema sono rappresentati con la formula

$$\varepsilon_n = (n + 1/2)h\nu, \tag{69.1}$$

dove ν è la frequenza dell'oscillatore, n un numero intero che può assumere i valori 1, 2, 3, ... , h una costante universale detta costante di Planck. Secondo i dati moderni

$$h = (6{,}626186 \pm 0{,}000057) \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s} =$$
$$= (6{,}626186 \pm 0{,}000057) \cdot 10^{-27}\ \mathrm{erg \cdot s}.$$

Dunque, lo spettro energetico di un oscillatore armonico è composto da un numero infinito di livelli energetici equidistanti. La distanza tra due livelli contigui è uguale a $h\nu$. Al più basso livello corrisponde l'energia $\varepsilon_0 = 1/2\, h\nu$. Essa è detta *energia allo zero assoluto*. L'esistenza dell'energia di zero significa che anche allo stato, corrispondente alla più piccola energia, le vibrazioni dell'oscillatore non cessano. Tali vibrazioni sono dette *di zero*. Sottoponendo l'oscillatore ad un'azione esterna si può eccitarlo, cioè fargli occupare un livello avente energia maggiore. Il più vicino è il livello per il quale $n = 1$ e la cui energia è $\varepsilon_1 = 3/2\, h\nu$.

7. Supponiamo ora che un gas consista di oscillatori armonici, ad esempio di molecole biatomiche. Supponiamo inoltre che la temperatura del gas sia tanto bassa che $kT \ll h\nu$, e l'energia media di agitazione termica sia dell'ordine kT. Quest'energia è insufficiente per eccitare l'oscillatore, cioè farlo passare dal livello di zero a quello più vicino ad energia E_1. L'eccitazione può avvenire solo nel caso di collisioni con molecole la cui energia è molto più grande di quella media. Ma queste molecole sono poche, cosicché in pratica tutti gli oscillatori resteranno al livello energetico inferiore. Questo quadro si conserverà aumentando la temperatura del gas fino a che sia verificata la condizione $kT \ll h\nu$. Se è verificata questa condizione, l'energia degli oscillatori non dipende praticamente dalla temperatura e per questa ragione non influisce sul calore specifico del gas. Ecco perché, a condizione che $kT \ll h\nu$, nella teoria del calore specifico dei gas biatomici si possono trascurare le oscillazioni degli atomi *1* e *2* lungo la retta che li congiunge (si veda la fig. 47). La differenza tra teoria classica formale e quantistica consiste nel fatto che secondo la teoria quantistica debbono aver luogo vibrazioni di zero, mentre la teoria classica formale esclude completamente tali vibrazioni considerando le molecole assolutamente rigide. Ma questa differenza non può influire sul valore del calore specifico, perché *l'energia delle vibrazioni di zero non dipende dalla temperatura*. Il modello di molecola biatomica rigida può essere utilizzato solo se è verificata la condizione $kT \ll h\nu$. Se questa condizione non è verificata, il modello classico diventa non utilizzabile. Con l'aumento di temperatura, quando la quantità kT diventa confrontabile con $h\nu$, comincia ad eccitarsi il primo livello vibrazionale e poi via via gli altri livelli vibrazionali della molecola biatomica. La temperatura, definita da

$$T_v = \frac{h\nu}{k} \tag{69.2}$$

è detta *temperatura caratteristica*. Per $T \gtrsim T_v$ le vibrazioni influiscono notevolmente sul calore specifico del gas biatomico. Per $T \ll T_v$ hanno luogo solo vibrazioni di zero che non influiscono sul calore specifico. Per l'idrogeno $T_v \sim 6000$ K.

8. In modo del tutto analogo influisce sulla capacità termica dei gas la rotazione delle molecole. Anche l'energia di rotazione è soggetta alla quan-

tizzazione ed i suoi valori possibili sono determinati dalla formula

$$\varepsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l + 1), \tag{69.3}$$

dove I è il momento d'inerzia della molecola ed l un numero intero che può assumere i valori 0, 1, 2, 3, ... Le distanze tra i livelli energetici non sono costanti, ma crescono in progressione aritmetica. Allo stato ad energia minore $l = 0$ le rotazioni non sono eccitate. Allo stato $l = 1$ l'energia di rotazione è uguale a

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 I}. \tag{69.4}$$

Se $kT \ll \varepsilon_1$, l'energia termica media della molecola è insufficiente per eccitare le rotazioni. In questo caso nel calcolo del calore specifico le rotazioni si possono trascurare. Nel caso contrario in cui $kT \gg \varepsilon_1$, si eccitano molti livelli di rotazione, ed il carattere discreto dei livelli energetici influisce poco sul calore specifico. Diventa allora approssimativamente applicabile ai gradi di libertà rotazionali il teorema classico dell'equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà. La temperatura caratteristica per le rotazioni delle molecole è data dalla formula

$$T_r = \frac{\varepsilon_1}{k} = \frac{h^2}{4\pi^2 Ik}. \tag{69.5}$$

Per $T \gg T_r$ è valida la teoria classica, per $T \ll T_r$ le rotazioni non sono eccitate e non influiscono sul calore specifico. Nel caso di rotazione delle molecole intorno agli assi XX e ZZ (si veda la fig. 47) la temperatura caratteristica per l'idrogeno è $T_r \sim 175$ K. Le rotazioni intorno all'asse YY non sono eccitate, essendo troppo piccolo il corrispondente momento d'inerzia. Per la stessa ragione non sono eccitate le rotazioni degli atomi dei gas monoatomici.

9. Le considerazioni esposte sopra sono applicabili non solo agli oscillatori armonici ed alle rotazioni delle molecole rigide, ma anche a sistemi quantici qualsiasi. Esse mostrano che *il carattere discreto dei livelli energetici è incompatibile con la teoria classica dell'equipartizione dell'energia tra i gradi di libertà.* Solamente quando l'energia media dell'agitazione termica kT è grande, rispetto alla differenza d'energia tra i livelli superiori e quello più basso, allora si eccitano un gran numero di livelli energetici. In questa condizione il carattere discreto dei livelli energetici diventa poco sostanziale ed il sistema atomico si comporta come quello classico, in cui l'energia varia con continuità. Ne segue che *quanto più elevata è la temperatura tanto meglio si giustifica la teoria classica dell'equipartizione dell'energia tra i gradi di libertà.*

10. Non consideriamo per ora la teoria quantica del calore specifico dal punto di vista quantitativo. Ne parleremo nel capitolo VI. Però già la considerazione qualitativa dimostra che il concetto del carattere discreto dei livelli energetici è sufficiente per stabilire in quali casi si può utilizzare ed in quali non si può utilizzare la teoria classica ed i suoi modelli meccanici grossolani. A titolo di primo esempio, valutiamo il calore specifico molare dell'ossigeno riscaldato a temperature uguali o superiori a 1000 eV. A temperatura ambiente tutti gli atomi si trovano allo stato fondamentale, il più basso, ed i livelli energetici elettronici non sono eccitati. Non sono eccitate neanche le oscillazioni atomiche della molecola: la molecola d'ossigeno si comporta come una molecola biatomica rigida. Nel riscaldamento, le molecole d'ossigeno prima si dissociano, cioè si scindono in due atomi, e poi incomincia il processo di ionizzazione, cioè gli atomi perdono gli elettroni. Prima si staccheranno gli elettroni esterni (quelli di valenza), che sono debolmente attaccati ai nuclei atomici. Con l'ulteriore riscaldamento gli atomi cominceranno a perdere anche gli elettroni interni. Per la perdita dell'ultimo elettrone è richiesta un'energia dell'ordine di 870 eV. A temperature uguali o superiori a 1000 eV praticamente tutti gli elettroni risulteranno staccati dai nuclei atomici. La sostanza passerà allo stato di plasma, completamente ionizzato, composto da elettroni e nuclei atomici « nudi ». Ogni atomo fornirà 9 particelle: un nucleo e 8 elettroni; ogni molecola si scinde in 18 particelle: due nuclei e 16 elettroni. Se trascuriamo l'energia potenziale d'interazione delle particelle, tutta l'energia interna si ridurrà all'energia cinetica dell'agitazione termica degli elettroni e dei nuclei atomici. L'energia media di una particella è $3/2\,kT$, l'energia media di tutte le particelle che si sono formate dalla molecola, è uguale a $18 \cdot 3/2\,kT = 27\,kT$, l'energia interna di una mole è $U = 27\,NkT = 27\,RT$, ed il calore specifico molare $C_V = 27\,R \approx 54$ cal/(K · mole).

11. Come secondo esempio consideriamo il moto browniano rotatorio esaminato nel § 65. Determiniamo se il teorema classico dell'equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà sia applicabile a questo moto. Lo specchio può essere considerato come un oscillatore armonico con frequenza propria

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{I}}\,.$$

Ponendo $I \sim 0{,}01$ g · cm^2, si ottiene $\nu \sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$, $h\nu \sim 10^{-31}$ erg, mentre l'energia media dell'agitazione termica $kT \sim 4 \cdot 10^{-14}$ erg. Dunque, $\frac{h\nu}{kT} \sim 2{,}5 \cdot 10^{-18}$, cioè $kT \gg h\nu$. È evidente che in questo caso l'applicabilità del teorema sull'equipartizione dell'energia è fuori discussio-

VI. DISTRIBUZIONI STATISTICHE

§ 70. *Nozioni elementari di teoria delle probabilità*

1. Dal punto di vista molecolare le quantità fisiche che s'incontrano in termodinamica, come pure in qualsiasi settore della fisica macroscopica, hanno il significato di *valori medi* che, in determinate condizioni, sono assunti da certe funzioni degli stati microscopici del sistema (si veda il § 9). In questo caso si dice che queste grandezze presentano *un carattere statistico* o sono *grandezze statistiche*. Esempi di grandezze statistiche (pressione, densità, temperatura, valore quadratico medio dello spostamento di una particella in un moto browniano, ecc.) ed i metodi di calcolo di queste grandezze sono stati ampiamente riportati nel capitolo precedente. Il fatto che queste grandezze obbediscono a leggi, le quali non regolano il comportamento di singoli atomi e molecole, è dovuto all'enorme numero di tali particelle contenute nei corpi macroscopici. Queste leggi, come qualsiasi legge, che regolano il comportamento di sistemi costituiti da un numero enorme di costituenti, sono chiamate *leggi statistiche* o *probabilistiche*.

Supponiamo, ad esempio, di lanciare una moneta. È impossibile prevedere quale lato della moneta apparirà, se testa o croce. Benché il moto della moneta obbedisca rigorosamente alle leggi della meccanica, questo moto e le condizioni iniziali di lancio dipendono da fattori, incontrollabili ed imprevedibili, così numerosi che non si può prevedere il risultato del lancio. Ma, se il numero di lanci è molto grande, il numero di risultati in cui si ottiene croce è quasi uguale a quello in cui si ottiene testa. L'uguaglianza si verificherà tanto più rigorosamente, quanto più grande sarà il numero di lanci. Proprio in quest'esempio si manifesta la legge statistica. Lo stesso esempio mostra che le previsioni, fondate sulle leggi statistiche, non sono assolutamente certe, essendo solo eventualità. Quasi tutte le leggi della fisica macroscopica sono leggi statistiche, ma poiché il numero di molecole e di atomi dei corpi macroscopici è estremamente grande, queste leggi statistiche e le conclusioni che se ne possono trarre, diventano assolutamente certe.

La fisica classica riteneva che le leggi statistiche, dalle quali i sistemi macroscopici sono regolati, fossero fondate su *leggi dinamiche* esatte, che

governano il comportamento degli atomi, delle molecole e delle particelle che li compongono. La fisica quantistica va ancor più lontano ed afferma che anche le leggi elementari del microcosmo sono leggi statistiche. Dal punto di vista quantistico, non esistono leggi dinamiche rigorose, tutte le leggi sono statistiche. Non entreremo qui nei dettagli di queste questioni, per i nostri scopi è per ora sufficiente il punto di vista classico.

Da un punto di vista puramente matematico, che astrae dal significato concreto delle grandezze considerate, le leggi statistiche sono oggetto di studio da parte della *teoria delle probabilità*. Introdurremo quindi le nozioni elementari della teoria della probabilità, necessarie per l'ulteriore esposizione.

2. La moderna teoria matematica della probabilità è una scienza assiomatica astratta. Per probabilità s'intendono alcuni numeri che soddisfano ad un sistema d'assiomi, dai quali sono dedotte tutte le conseguenze teoriche possibili. La teoria astratta non si pone il problema del significato concreto delle probabilità, esso viene alla luce quando dalla teoria si passa alle sue applicazioni concrete. In fisica, come in tutte le altre applicazioni, si preferisce un altro approccio alla teoria delle probabilità, in cui la probabilità è intimamente legata alla sua interpretazione concreta. Questa impostazione caratterizzò la teoria delle probabilità fino agli anni venti del nostro secolo, allorché vennero sollevate obiezioni serie e giustificate da parte dei matematici, ma esso è ancor valido per dare un'idea della teoria.

3. *Nella teoria delle probabilità si chiamano eventi o casi tutti i fenomeni la cui esistenza non è assolutamente certa*. Si chiama *prova* un esperimento o un insieme di condizioni in cui appare uno degli eventi.

Se in condizioni date un evento si realizza necessariamente, si dice che quell'evento è *certo*. Se, invece, quell'evento non può aver luogo, esso si definisce *impossibile*. Supponiamo, ad esempio, di voler disegnare un triangolo su un foglio di carta. L'evento, che consiste nel fatto di disegnare effettivamente un triangolo, ogni lato del quale è più corto della somma degli altri due, è un evento certo. La realizzazione del caso contrario, in cui la lunghezza di un lato è più grande della somma delle lunghezze degli altri due, è ugualmente un evento, anche se impossibile.

Un evento si dice aleatorio se, in conseguenza della prova, esso potrà realizzarsi o no. Ad esempio, nel gioco a testa e croce può apparire o testa, o croce. Mettiamo in un'urna alcune palle identiche e numerate e mescoliamole scrupolosamente. Se estraiamo a caso una palla, l'apparizione di una palla avente un numero fissato in precedenza sarà anch'essa un evento aleatorio.

4. *Si chiama somma di due eventi A e B l'evento consistente nella realizzazione o dell'evento A o dell'evento B (senza precisare quale degli eventi si realizzerà)*. Ad esempio, se nell'urna ci sono una palla rossa, una palla verde ed una palla bianca l'estrazione di una palla colorata è la somma di due eventi: 1) apparizione della palla rossa e 2) apparizione della palla verde.

La somma degli eventi A e B viene indicata con $A + B$. *Si dice prodotto degli eventi A e B l'evento corrispondente alla realizzazione dell'evento A e dell'evento B.* Ad esempio, se la moneta è lanciata due volte, l'apparizione della testa al primo lancio e della croce al secondo è il prodotto di due eventi: 1) apparizione della testa al primo lancio e 2) apparizione della croce al secondo lancio. Il prodotto degli eventi A e B è denotato con AB.

Gli eventi $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sono detti esclusivi se, nel corso di una prova, uno di essi (non importa quale) deve necessariamente realizzarsi. È evidente che la somma di tutti gli eventi esclusivi è un evento certo. *Gli eventi $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sono detti incompatibili se la realizzazione di uno di essi esclude l'apparizione di ogni altro evento.* È evidente che il prodotto di eventi incompatibili è un evento impossibile. *Due eventi aleatori sono detti equiprobabili se non v'è alcuna ragione di aspettarsi che nel corso delle prove uno di essi si realizzi più spesso dell'altro.* Ad esempio, l'apparizione di testa e di croce sono eventi equiprobabili. Si dice che *più eventi sono equiprobabili se ogni coppia di eventi è equiprobabile.*

5. *La probabilità di un evento aleatorio è una misura quantitativa dell'eventualità della sua realizzazione.* Per introdurre questa misura quantitativa consideriamo n eventi esclusivi, incompatibili ed equiprobabili A_1, $A_2, \ldots, A_n$. La probabilità di ogni evento è data dalla frazione $1/n$. Ad esempio, se un'urna contiene 100 palline identiche numerate e mescolate scrupolosamente, la probabilità di estrarre, a caso, la pallina numerata con 1 è uguale a 1/100.

Estendiamo ora la nozione di probabilità al caso in cui gli eventi esclusivi ed incompatibili $A_1, A_2, \ldots, A_n$ non siano equiprobabili, ma possano essere rappresentati nella forma di una somma di eventi equiprobabili rappresentanti casi particolari. Supponiamo, ad esempio, che l'evento A_1 sia decomponibile in m_i eventi esclusivi equiprobabili ed incompatibili A_{i1}, $A_{i2}, \ldots, A_{im_i}$. È evidente che tutti gli eventi $A_{11}, A_{12}, \ldots, A_{n1}, A_{n2}, \ldots$, A_{nm_n} saranno esclusivi, incompatibili ed equiprobabili. La probabilità dell'evento A_i è data dalla frazione

$$P(A_i) = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \ldots + m_n}. \tag{70.1}$$

Se si realizza un evento, compreso tra gli $A_{i1}, A_{i2}, \ldots, A_{im_i}$, si realizza quindi A_i, e questo viene definito *evento favorevole ad A_i*. Allora la definizione di probabilità data sopra può essere riformulata come segue. *La probabilità di un evento è il rapporto tra il numero di eventi equiprobabili favorevoli a quest'evento ed il numero totale degli eventi equiprobabili che possono realizzarsi nel corso di una prova.*

Un evento aleatorio presenta due casi limite, da un lato l'evento certo, dall'altro quello impossibile. La probabilità di un evento certo è uno, quella di un evento impossibile è zero.

Esempio 1. Un'urna contiene 100 palle scrupolosamente mescolate che differiscono l'una dall'altra solo per il colore: ci sono 30 palle bianche, 25 rosse e 45 verdi. Quale è la probabilità di estrarre una palla bianca? Il numero di eventi equiprobabili che possono realizzarsi nel corso di una prova è uguale a $30 + 25 + 45 = 100$. Il numero di eventi equiprobabili favorevoli all'estrazione di una palla bianca è uguale a 30. Pertanto la probabilità di estrarre una palla bianca è uguale a $P_{\text{bianca}} = 30/100 = 3/10$. Analogamente, per le palle rosse e verdi si ha $P_{\text{rossa}} = 25/100 = 1/4$ e $P_{\text{verde}} = 45/100 = 9/20$.

6. La definizione di probabilità (70.1) presuppone che, ancora prima della prova, si abbia modo (ad esempio, con considerazioni di simmetria, d'omogeneità, ecc.) di stimare l'equiprobabilità degli eventi, e di rappresentarli sotto forma di somme di eventi equiprobabili. Pertanto la probabilità definita in questo modo è detta *probabilità a priori*, cioè stimata prima della prova. Non è facile valutare l'equiprobabilità degli eventi, anche in casi semplici, come vediamo nell'esempio seguente.

Esempio 2. Una moneta viene lanciata due volte. Quale è la probabilità che nei due lanci esca almeno una volta testa? Gli eventi equiprobabili che possono realizzarsi in questa prova sono quattro:

1) testa testa,
2) testa croce,
3) croce testa,
4) croce croce. (A)

Le prime tre eventualità sono favorevoli all'evento considerato, cioè all'apparizione della testa almeno una volta. Pertanto la probabilità cercata è 3/4. D'Alembert (1717-1783) contestava questo risultato, sostenendo che, se nel primo lancio esce testa, il secondo lancio non è necessario, poiché si tratta di una eventualità favorevole. Pertanto al posto di quattro possibilità differenti menzionate sopra, D'Alembert ne considera solo tre, e cioè:

1) testa,
2) croce testa,
3) croce croce. (A′)

Due eventualità sono quindi favorevoli e la probabilità cercata secondo D'Alembert è uguale a 2/3. La situazione è analoga anche nel caso di tre lanci. Quale è la probabilità che nel caso di tre lanci della moneta, appaia almeno una volta testa? Le eventualità equiprobabili sono solamente otto:

1) testa testa testa,
2) testa testa croce,
3) testa croce testa,
4) testa croce croce, (B)
5) croce testa testa,
6) croce testa croce,
7) croce croce testa,
8) croce croce croce.

Le eventualità favorevoli sono sette e la probabilità cercata è uguale a 7/8. Secondo D'Alembert, invece, l'apparizione della testa rende inutili i lanci ulteriori, e pertanto sono solo quat-

tro le eventualità differenti, e cioè:

1) testa,
2) croce testa,
3) croce croce testa,
4) croce croce croce. (B′)

Quindi tre eventualità sono favorevoli e, secondo D'Alembert, la probabilità cercata è uguale a 3/4. L'errore di D'Alembert consiste nel ritenere che i casi possibili elencati in (A′) e (B′) siano equiprobabili, mentre in realtà non sono tali.

7. Se utilizziamo la sola definizione (70.1), il calcolo della probabilità, in ogni caso concreto, richiede la decomposizione degli eventi in eventi equiprobabili. Questa difficoltà viene superata con l'aiuto dei teoremi fondamentali della teoria delle probabilità: *teorema di composizione* e *teorema di moltiplicazione delle probabilità*.

Teorema della somma delle probabilità. *La probabilità di una somma di eventi incompatibili è uguale alla somma delle probabilità di questi eventi.*

Infatti, decomponiamo gli eventi esclusivi e incompatibili $A_1, A_2, \ldots, A_n$ in eventi equiprobabili, come abbiamo fatto nell'introduzione della definizione (70.1). Supponiamo che l'evento B sia la somma degli eventi A_1 ed A_2, cioè consiste nella realizzazione dell'evento A_1 o dell'evento A_2 (non importa quale dei due). Poiché gli eventi A_1 ed A_2 sono incompatibili, il numero di eventualità equiprobabili favorevoli all'evento B sarà uguale alla somma delle eventualità equiprobabili favorevoli agli eventi A_1 ed A_2, cioè $m_1 + m_2$. La probabilità dell'evento B sarà allora

$$P(B) = \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2 + \ldots + m_n} = P(A_1) + P(A_2).$$

Dunque, se gli eventi A_1 ed A_2 sono incompatibili, si ha

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2). \tag{70.2}$$

Esempio 3. La probabilità di estrarre una palla rossa nell'esempio 1 è uguale a $P_{\text{rossa}} = 25/100$, quella di estrarre una palla verde è $P_{\text{verde}} = 45/100$, e quella di estrarre una palla colorata è

$$P_{\text{colorata}} = \frac{25 + 45}{100} = P_{\text{rossa}} + P_{\text{verde}} = \frac{70}{100} = \frac{7}{10}.$$

Esempio 4. Nell'esempio 2 la probabilità dell'evento 1) del gruppo (A′) è uguale a 1/2, e le probabilità degli eventi 2) e 3) dello stesso gruppo sono uguali a 1/4. Infatti, l'evento 1) del gruppo (A′) è la somma degli eventi equiprobabili incompatibili 1) e 2) del gruppo (A). Pertanto la probabilità (nel caso di due lanci) di vedere testa almeno una volta, in base al teorema della somma delle probabilità è data da

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4},$$

cioè il risultato giusto. In modo analogo si spiega il caso di tre lanci. Le probabilità degli eventi del gruppo (B′) sono uguali rispettivamente a 1/2, 1/4, 1/8, 1/8, e la probabilità di vedere testa almeno una volta è data da

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} = \frac{7}{8},$$

cioè ancora una volta il risultato corretto.

La somma delle probabilità di tutti gli eventi esclusivi e incompatibili è uguale all'unità:

$$P_1 + P_2 + \ldots + P_n = 1. \tag{70.3}$$

Quest'affermazione è la conseguenza diretta del teorema della somma delle probabilità. Infatti, dato che gli eventi sono esclusivi, la realizzazione di uno di essi (qualunque) è un evento certo. La probabilità di questo evento è uguale all'unità. D'altro canto, secondo il teorema della somma delle probabilità, la probabilità dello stesso evento può essere rappresentata dalla somma $P_1 + P_2 + \ldots + P_n$, e così si arriva alla relazione (70.3).

La relazione (70.3) è spesso detta *condizione di normalizzazione della probabilità*. In linea di massima la probabilità potrebbe essere definita non con l'espressione (70.1), ma con una ad essa proporzionale, cioè la stessa (70.1) moltiplicata per un coefficiente numerico costante arbitrario k. In questo caso la relazione (70.3) non vale: solo per $k = 1$ la condizione di normalizzazione è la (70.3).

Se il numero di eventi esclusivi incompatibili è uguale a due, questi eventi sono detti contrari. Ad ogni evento corrisponde un evento contrario che consiste nel fatto che il primo evento non si realizza. È evidente che la somma delle probabilità di eventi opposti è uguale all'unità.

8. Teorema di moltiplicazione delle probabilità. *La probabilità che si realizzino due eventi A e B è uguale al prodotto della probabilità P(A) di uno di essi per la probabilità dell'altro, calcolata supponendo che il primo evento si sia già realizzato.*

Quest'ultima probabilità viene detta *probabilità condizionata dell'evento B rispetto all'evento A,* ed è indicata con $P(B/A)$. Dunque,

$$P(AB) = P(A)P(B/A). \tag{70.4}$$

Per dimostare questo teorema supponiamo che tra gli n eventi equiprobabili, incompatibili ed esclusivi

$$C_1, C_2, \ldots, C_l, C_{l+1}, \ldots, C_m, C_{m+1}, \ldots, C_n$$

le prime m eventualità siano favorevoli all'evento A, tutte le altre siano contrarie. Supponiamo, inoltre, che tra le m eventualità

$$C, C_2, \ldots, C_l, C_{l+1}, \ldots, C_m$$

le prime l siano favorevoli all'evento B, mentre le altre siano contrarie.

Quindi, il numero di eventualità favorevoli ad A e a B è uguale a l, e pertanto $P(AB) = l/n$. Inoltre è evidente che $P(A) = m/n$. Se l'evento A è stato realizzato, le eventualità $C_{m+1}, \ldots, C_n$ diventano impossibili, mentre tutte le altre eventualità continuano come prima ad essere equiprobabili. Di conseguenza $P(B/A) = l/m$. Dunque,

$$P(A)\,P(B/A) = \frac{m}{n}\frac{l}{m} = \frac{l}{n} = P(AB),$$

il che dimostra il teorema.

Invertendo l'ordine degli eventi A e B, si dimostra che

$$P(AB) = P(B)\,P(A/B). \tag{70.5}$$

Evidenziamo un caso particolare del teorema di moltiplicazione delle probabilità. Supponiamo che la probabilità di ciascun evento A e B non dipenda dalla realizzazione dell'altro. In questo caso gli eventi A e B sono detti *indipendenti* o *statisticamente indipendenti*. Per gli eventi indipendenti

$$P(AB) = P(A)\,P(B), \tag{70.6}$$

cioè *la probabilità del prodotto di due eventi indipendenti è uguale al prodotto delle loro probabilità.*

Esempio 5. Un'urna contiene quattro palle identiche, numerate 1, 2, 3, 4. Quale è la probabilità che nell'estrazione consecutiva di due palle esse abbiano i numeri 1 e 2? Estraiamo una palla. La probabilità che questa palla abbia il numero 1 o il numero 2 (evento A) secondo il teorema della somma delle probabilità è uguale a $P(A) = 1/4 + 1/4 = 1/2$. Se l'evento A è stato realizzato, nell'urna restano tre palle una delle quali è numerata 1 o 2. La probabilità di estrarre una palla con tale numero (evento B) è uguale a $P(B/A) = 1/3$. Secondo il teorema di moltiplicazione delle probabilità, la probabilità cercata è uguale a $P(AB) = 1/2 \cdot 1/3 = 1/6$.

Verifichiamo il risultato ottenuto mediante il calcolo diretto delle eventualità equiprobabili. Gli eventi esclusivi, incompatibili ed equiprobabili dell'esempio considerato sono indicati con la seguente tabella:

<u>12</u>	<u>21</u>	31	41
13	23	32	42
14	24	34	43

La prima cifra indica il numero della palla nella prima estrazione e la seconda quello ottenuto nella seconda estrazione. Il numero di tutte le eventualità equiprobabili è dodici. Tra queste eventualità quelle favorevoli all'evento cercato sono due, ed appunto 12 e 21 (queste eventualità sono sottolineate). La probabilità cercata è $2/12 = 1/6$.

Modifichiamo ora l'impostazione del problema. Dopo aver estratto una palla e determinato il suo numero, rimettiamola nell'urna e mescoliamo scrupolosamente le palle. La seconda estrazione viene dunque effettuata nelle stesse condizioni, cioè con lo stesso numero di palle contenute nell'urna. Ora gli eventi A e B diventano indipendenti. La probabilità $P(A)$ resta la stessa, cioè uguale a 1/2. Calcoliamo $P(B)$. Se nella prima estrazione è apparsa una palla con il numero 1(2), l'evento B consiste nell'estrarre una palla con il numero 2(1). La probabilità di questo evento $P(B)$ è uguale a 1/4. Dunque, secondo il teorema di moltiplicazione delle probabilità $P(AB) = P(A)\,P(B) = 1/2 \cdot 1/4 = 1/8$. È facile convincersi della correttezza del

risultato, scrivendo tutte le eventualità equiprobabili, e cioè:

11	<u>21</u>	31	41
<u>12</u>	22	32	42
13	23	33	43
14	24	34	44

Le eventualità favorevoli sono sottolineate.

9. La definizione di probabilità a priori può anche incontrare difficoltà di principio. Supponiamo, ad esempio, di lanciare un dado le cui facce sono numerate 1, 2, 3, 4, 5, 6. Se il dado è completamente omogeneo ed ha la forma di un cubo perfettamente regolare, ciascuna cifra ha la stessa probabilità di apparire. Ma se il dado non è omogeneo o non ha la forma di un cubo regolare, ciò non si verificherà. Allora, sebbene la nozione di probabilità conservi il suo significato, è difficile immaginare, in questo caso, come si possano distinguere i differenti eventi equiprobabili. È necessario poter disporre di un altro procedimento mediante il quale, almeno in linea di principio, calcolare la probabilità anche in questo caso. Un procedimento è il seguente.

Supponiamo di aver lanciato un dado n volte e che il numero 1 sia apparso n_1 volte. Il rapporto $\nu_1 = n_1/n$ è detto *frequenza relativa* di realizzazione dell'evento considerato. L'esperienza mostra, ed in questo si manifesta una regolarità statistica, che facendo aumentare indefinitamente n la frequenza relativa ν_1 tende ad un limite ben determinato. È evidente a priori che nel caso di un dado perfetto questo limite deve essere 1/6, uguale quindi al valore della probabilità definita sopra. Perciò sembra naturale definire la probabilità di un evento, nel caso generale, con la relazione

$$P_1 = \lim_{n \to \infty} \nu_1 \equiv \lim_{n \to \infty} \frac{n_1}{n} . \tag{70.7}$$

L'applicabilità di questa definizione non è limitata al caso del lancio di un dado, ma vale in tutti i casi in cui le prove hanno un numero finito di alternative.

10. Esiste anche un'interpretazione diversa della probabilità, utilizzata in fisica e del tutto analoga alla (70.7). Illustriamola con un esempio semplice. Supponiamo che in un recipiente chiuso sia contenuta una molecola. Urtando contro le pareti (che hanno una struttura molecolare), la molecola viene riflessa in modo disordinato. Durante questi spostamenti la molecola giunge in diverse parti del recipiente. Isoliamo mentalmente nel recipiente un certo volume v immobile. Come determinare la probabilità di presenza della molecola in questo volume? A questo scopo osserveremo la molecola durante un lungo periodo di tempo T. Supponiamo che per un tempo t la molecola sia presente nel volume v. Il rapporto t/T è detto tempo relativo

di soggiorno della molecola nel volume v. Il limite di questo rapporto

$$P = \lim_{T \to \infty} \frac{t}{T} \tag{70.8}$$

è appunto la probabilità di presenza della molecola nel volume v. La legge statistica si manifesta nell'esistenza del limite (70.8), come dimostra l'esperienza.

11. Nella teoria delle probabilità e nelle sue applicazioni sono molto importanti le nozioni di *valore medio* e di *attesa matematica*. Illustriamole con un esempio concreto. Supponiamo di aver fatto N misure dello stesso tipo di una stessa grandezza a in condizioni invariate. In n_1 casi, il valore misurato della grandezza a risulti uguale ad a_1, in n_2 casi ad a_2, ... , in n_m casi ad a_m ($n_1 + n_2 + \ldots + n_m = N$). Il valore medio della grandezza misurata è dato dall'espressione

$$\langle a \rangle = \frac{n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots + n_m a_m}{N} = \nu_1 a_1 + \ldots + \nu_m a_m. \tag{70.9}$$

Supponiamo per semplicità che non possano realizzarsi altri risultati, oltre ad $a_1, a_2, \ldots, a_m$, cosicché questi risultati sono esclusivi ed incompatibili. Allora, se aumentiamo indefinitamente il numero di misure N, le frequenze $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_m$ tenderanno verso i valori limite $P_1, P_2, \ldots P_m$ che sono le probabilità di realizzazione dei valori $a_1, a_2, \ldots, a_m$. L'espressione (70.9) diventa in questo caso

$$\text{Att. m. } a = P_1 a_1 + P_2 a_2 + \ldots + P_m a_m. \tag{70.10}$$

La somma (70.10) si dice *attesa matematica della grandezza a*.

Il valore vero della grandezza a misurata è, in generale, impossibile da determinare, poiché le misure, quale che sia la loro precisione, sono accompagnate da errori. (Le eccezioni hanno luogo solo nel calcolo di un numero finito di oggetti. Ad esempio, il numero di abitanti di una casa o il numero di alberi in un giardino possono essere calcolati in modo assolutamente esatto.) Gli errori sistematici possono essere eliminati mediante uno studio approfondito degli strumenti e dei metodi di misura, ma gli errori casuali restano sempre. La loro influenza può essere ridotta mediante la ripetizione delle misure. L'ideale sarebbe poter calcolare l'attesa matematica della grandezza misurata, poiché questo rappresenterebbe un risultato definitivo, che lo sperimentatore tende a considerare valore vero della grandezza misurata. Ma il calcolo dell'attesa matematica richiede la ripetizione indefinita delle misure e perciò, in pratica, ci si accontenta di valori medi, ottenuti con un numero di misure il più grande possibile.

Si può dire che l'attesa matematica è il limite verso il quale tende il valore medio $\langle a \rangle$ se il numero N cresce indefinitamente. È importante distinguere nettamente queste due nozioni nei ragionamenti rigorosi. Ma, nei ca-

si usuali, il termine « attesa matematica » non è utilizzato e spesso si dice valore medio sia la quantità (70.9), sia la quantità (70.10).

12. Affrontiamo brevemente alcune questioni della teoria degli errori. Benché per la nostra esposizione queste questioni non intervengono direttamente, il problema degli errori di misure è fondamentale nell'elaborazione statistica dei risultati di tutte le misure. Pertanto ha senso considerarlo in dettaglio. Tratteremo solo gli *errori casuali*.

Si definisce errore la differenza tra il valore misurato e quello vero della grandezza oggetto di misura. Eseguendo N misure, si ottengono N valori della grandezza misurata $a_1, a_2, \dots, a_N$. Gli errori di queste diverse misure sono definiti da

$$x_i = a_i - a \quad (i = 1, 2, \dots, N). \tag{70.11}$$

Per caratterizzare la precisione media dello strumento e del metodo di misura di solito si utilizza il cosiddetto *errore quadratico medio di una singola misura*. Questo è dato dalla radice quadrata della media dei quadrati dell'errore di ogni misura, cioè la seguente quantità:

$$\Delta_{qu} = \sqrt{\langle x_2 \rangle} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2}{N}}. \tag{70.12}$$

Il calcolo esatto degli errori $x_1, x_2, \dots$, e con essi della quantità Δ_{qu} è impossibile, poiché è incognito il valore vero della grandezza a misurata. Al posto del calcolo esatto si è costretti ad accontentarsi d'una stima probabilistica della quantità Δ_{qu}. A questo scopo introduciamo la nozione di *scarto dei risultati di misure singole dal valore medio* $\langle a \rangle$, cioè la quantità

$$y_i = a_i - \langle a \rangle \quad (i = 1, 2, \dots, N). \tag{70.13}$$

Questi scarti soddisfano l'identità

$$\sum y_i = 0, \tag{70.14}$$

che segue direttamente dalla definizione di media aritmetica $\langle a \rangle$. Sottolineiamo che per gli errori x_i un'uguaglianza del tipo (70.14) non può essere scritta. Il valore vero della somma degli errori $\sum x_i$ è evidentemente incognito, ma se si ripete indefinitamente la serie di N misure, si può affermare che l'attesa matematica di questa somma sarà nulla:

$$\text{Att. m. } \sum x_i = 0. \tag{70.15}$$

In questo si manifesta il carattere casuale degli errori.

Dalle (70.11) e (70.13) segue che $x_i = y_i + \delta$, dove δ è una costante: $\delta = \langle a \rangle - a$. δ ha il significato di errore commesso sulla media dei risultati e non può essere calcolata esattamente. Ma si può dare una stima probabilistica del valore assoluto di δ o, il che è preferibile, del suo quadrato. La quantità $\delta_{qu} = \sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ si chiama *errore quadratico medio della media*. L'oggetto principale della teoria degli errori è il calcolo di questo errore. Elevando l'uguaglianza $x_i = y_i + \delta$ al quadrato e sommando su tutti gli i, in virtù della (70.14) otteniamo

$$\sum x_i^2 = \sum y_i^2 + \sum \delta^2$$

ossia

$$N\langle x^2 \rangle = \sum y_i^2 + N\delta^2.$$

Inoltre,

$$\delta = \frac{\sum a_i}{N} - a = \frac{\sum (a_i - a)}{N} = \frac{\sum x_i}{N},$$

da cui

$$N\delta^2 = \frac{1}{N}\sum x_i^2 + \frac{1}{N}\sum_{i \neq j}\sum x_i x_j .$$

Il primo termine del secondo membro è essenzialmente positivo ed uguale a $\langle x^2 \rangle$. Quanto alla doppia sommatoria, non si può dire nulla sul suo valore. Si può solo affermare che, se la serie di N misure considerata è indefinitamente ripetuta, la doppia sommatoria assumerà con la stessa probabilità valore positivo che negativo. La sua attesa matematica sarà nulla, come per la (70.15). Per poter avere una stima probabilistica di $\langle \delta^2 \rangle$ sostituiamo la sommatoria $\sum \sum x_i x_j$ con la sua attesa matematica. Si ottiene così $N\langle \delta^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$, e pertanto

$$N\langle x^2 \rangle = \sum y_i^2 + \langle x^2 \rangle .$$

Si ottiene da qui

$$\Delta_{qu} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{N-1}} , \tag{70.16}$$

$$\delta_{qu} = \sqrt{\frac{\langle x^2 \rangle}{N}} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{N(N-1)}} = \frac{\Delta_{qu}}{\sqrt{N}} . \tag{70.17}$$

Al secondo membro di queste formule figurano solo quantità conosciute, gli scarti dei risultati delle singole misure rispetto al valore medio $\langle a \rangle$. Pertanto le (70.16) e (70.17) possono servire per il calcolo degli errori quadratici medi Δ_{qu} e δ_{qu} o, più esattamente, delle loro stime probabilistiche.

Si è soliti scrivere il risultato definitivo nella forma

$$a = \langle a \rangle \pm \delta_{qu} .$$

La quantità δ_{qu} determina il numero di cifre decimali certe che definiscono la precisione del valore della grandezza misurata. La quantità Δ_{qu} non dipende dal numero di misure. Aumentando il numero di misure, si apportano solo correzioni al valore di questa quantità. Pertanto $\delta_{qu} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$. Per aumentare di un ordine la precisione del risultato, lasciando invariata la precisione di una singola misura, è necessario aumentare di 100 volte il numero di misure. Per aumentare la precisione di due ordini, sarebbe necessario aumentare il numero di misure di 10 000 volte. Ne segue che il metodo di ripetizione multipla delle misure è efficace solo per valori di N relativamente piccoli.

13. Abbiamo illustrato la nozione di probabilità rispetto a casi in cui l'insieme degli eventi, che possono realizzarsi nelle prove, è *finito*. Ma possono manifestarsi casi in cui questo insieme è *infinito* e persino *continuo*. Incontriamo questi casi, ad esempio, nella misura di grandezze che possono assumere una serie di valori continua. Si può, ad esempio, introdurre la probabilità dP che il valore numerico della grandezza da misurare sarà compreso tra i limiti a ed $a + da$. Il valore di questa probabilità è proporzionale alla larghezza da di un intervallo infinitamente stretto, cosicché si può scrivere

$$dP = \rho(a)da,$$

dove il coefficiente di proporzionalità ρ è in generale funzione di a. La funzione $\rho(a)$ è detta *densità di probabilità*. La condizione di normalizzazione (70.3) assume la forma

$$\int \rho(a)da = 1, \tag{70.18}$$

e la formula (70.10) per l'attesa matematica diventa

$$\text{Att.m. } a = \int a\rho(a)da. \tag{70.19}$$

L'integrale è esteso a tutti i valori possibili di a, ma in tutti i casi si può prendere come limiti d'integrazione $-\infty$ e $+\infty$, poiché fuori del dominio di variazione di a la densità di probabilità $\rho(a)$ è nulla.

§ 71. *Distribuzione delle velocità delle molecole di un gas. Impostazione del problema*

1. In condizioni d'equilibrio statistico, tutte le direzioni delle velocità delle molecole di un gas in agitazione termica sono equiprobabili. Se non fosse così, l'agitazione termica del gas non sarebbe completamente disordinata. I valori assoluti di tutte le velocità delle molecole nello stesso stato non possono essere gli stessi. Se questi valori risultassero casualmente gli stessi ad un istante dato, questo stato sarebbe rapidamente distrutto a causa delle collisioni intermolecolari. Consideriamo, ad esempio, il più semplice modello di gas composto di piccole palle perfettamente elastiche e lisce interagenti tra loro durante le collisioni. Supponiamo che si urtino le molecole *1* e *2* le cui velocità v_1 e v_2 prima della collisione sono reciprocamente perpendicolari (fig. 49). La prima molecola si muove lungo la retta passante per i centri *12*, la seconda perpendicolarmente a questa linea. Essendo le

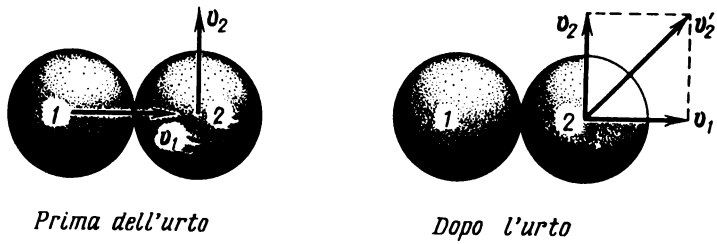

Fig. 49.

palle perfettamente lisce, le componenti tangenziali delle loro velocità non varieranno in conseguenza della collisione. Ma, come è noto dalla teoria elementare delle collisioni, le palle debbono scambiarsi le velocità normali. Dopo la collisione la prima palla s'arresterà, la velocità della seconda riceverà un incremento uguale a $\Delta v_2 = v_1'$, cioè diventerà $v_2' = v_2 + v_1$. Que-

sta velocità sarà rappresentata dalla diagonale del parallelogramma costruito sui vettori v_1 e v_2. Se $v_1 = v_2$, si ha $v'_2 = v_1\sqrt{2}$. Questo esempio mostra che nelle collisioni variano non solo le direzioni di moto delle molecole, ma anche i valori assoluti delle loro velocità. La collisione considerata è solo una di quelle possibili, mentre in realtà le collisioni sono infinitamente varie e sono accompagnate da differenti variazioni delle velocità. Esse portano in fin dei conti ad una distribuzione statistica ben definita delle velocità.

2. Il problema della distribuzione delle velocità delle molecole è stato posto e risolto da Maxwell nel 1859. Precisiamo innanzitutto l'impostazione del problema. Supponiamo che un recipiente chiuso contenga un gran numero N di molecole di gas e che non esistano campi di forza esterni agenti sul gas. Poniamo l'origine delle coordinate in un punto arbitrario O dello spazio (fig. 50). Tracciamo da questo punto i vettori velocità $v_1, v_2, \ldots, v_N$ di tutte le molecole ad un istante t. Le estremità di questi vettori sono detti

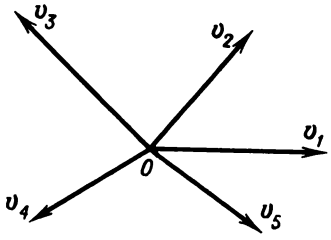

Fig. 50.

punti rappresentativi. L'insieme di tutti i punti rappresentativi forma uno spazio tridimensionale detto *spazio delle velocità* in cui si possono introdurre coordinate cartesiane. Le coordinate dei punti rappresentativi sono definite dalle proiezioni v_x, v_y, v_z del vettore v sui tre assi coordinati. L'assegnazione delle velocità di tutte le molecole è equivalente all'assegnazione della posizione dei loro punti rappresentativi nello spazio delle velocità. Dal punto di vista puramente dinamico il problema della distribuzione delle velocità delle molecole è ridotto alla determinazione della posizione dei punti rappresentativi nello spazio delle velocità ad ogni istante. Ma, come è stato già menzionato nel § 9, per sistemi con un enorme numero di molecole in questa impostazione dinamica il problema è insolubile e non presenta alcun interesse. Il problema della distribuzione delle velocità delle molecole deve essere considerato come un problema statistico che può essere enunciato come segue.

3. Delimitiamo nello spazio delle velocità un elemento di volume, infinitamente piccolo dal punto di vista fisico, avente la forma di un parallelepipedo rettangolo con spigoli dv_x, dv_y, dv_z e centro nel punto di coordinate v_x, v_y, v_z. Il volume di questo parallelepipedo è uguale a $d\omega = dv_x dv_y dv_z$, il numero di punti rappresentativi contenuti in esso sia dN. A causa dell'inte-

razione tra le molecole, variano le loro velocità. Nel linguaggio geometrico introdotto ciò significa che i punti rappresentativi di alcune molecole escono dall'elemento di volume $d\omega$, quelli di altre molecole entrano in esso. Il numero di punti rappresentativi dN all'interno del volume $d\omega$ non è dunque costante. Se l'elemento $d\omega$ è scelto mólto piccolo, esso contiene pochi punti rappresentativi. Può succedere, ad esempio, che ad un istante dato il volume $d\omega$ contenga uno o due punti rappresentativi e che ad un altro istante esso non contenga alcun punto rappresentativo. Dunque, il numero di punti rappresentativi dN varierà bruscamente ed irregolarmente da un istante ad un altro. Per evitare questa situazione, è necessario che il volume $d\omega$ sia scelto sufficientemente grande, tale da contenere ad ogni istante un gran numero di punti rappresentativi. Allora, in un regime stazionario, i numeri dN varieranno relativamente poco, oscillando attorno ad un valore medio $\langle dN \rangle$; il comportamento dei valori medi stessi $\langle dN \rangle$ ubbedirà a determinate leggi statistiche che noi dobbiamo trovare. Nello stesso tempo il volume $d\omega$ deve essere tanto piccolo che la distribuzione dei punti rappresentativi nello spazio delle velocità sia descritta in modo sufficientemente dettagliato, e tanto piccolo che le quantità dv_x, dv_y, dv_z, come $d\omega$ e dN, si possano trattare come differenziali infinitesimi. Entrambe le esigenze possono essere soddisfatte praticamente in ogni caso grazie al numero colossale di molecole contenute nel gas.

4. Il rapporto $Nf(v) = \dfrac{\langle dN \rangle}{d\omega}$ rappresenta la concentrazione media dei punti rappresentativi nello spazio delle velocità ed è perfettamente analogo alla concentrazione di particelle nello spazio ordinario. La grandezza $f(v)$ è detta *funzione di distribuzione delle velocità delle molecole*. Si può interpretare f come densità di probabilità dei punti rappresentativi delle molecole nello spazio delle velocità. Il problema statistico della distribuzione delle velocità delle molecole si riconduce appunto alla determinazione della funzione $f(v)$. Se integriamo la quantità dN o $\langle dN \rangle$ rispetto a tutto lo spazio delle velocità, otterremo, evidentemente, il numero totale N di molecole. Ne segue la condizione di normalizzazione:

$$\int f(v)\, d\omega = 1, \tag{71.1}$$

che la funzione $f(v)$ deve soddisfare.

Nel seguito avremo a che fare solo con numeri medi $\langle dN \rangle$ e non con valori istantanei dN. Pertanto per semplificare le espressioni ometteremo il simbolo $\langle\ \rangle$. In altre parole, nel seguito dappertutto dN significherà sempre il valore medio o probabilistico di questo numero, cioè $\langle dN \rangle$.

Conformemente al significato di funzione di distribuzione, la quantità

$$dN = Nf(v)d\omega = Nf(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \tag{71.2}$$

rappresenta il numero medio di molecole le cui componenti di velocità sono

rispettivamente comprese tra v_x e $v_x + dv_x$, v_y e $v_y + dv_y$, v_z e $v_z + dv_z$. La funzione di distribuzione $f(v)$ varia in modo continuo e regolare con la velocità v delle molecole. Essa caratterizza non la distribuzione vera, ma solo quella *media* o *probabilistica* delle velocità delle molecole. Ciò si vede dal fatto che il numero vero dei punti rappresentativi in ogni elemento $d\omega$ dello spazio delle velocità può essere solo intero, mentre la quantità dN definita dall'espressione (71.2) può assumere qualsiasi valore reale.

Nell'impostazione statistica del problema non ha senso domandarsi quante molecole di gas hanno una ben determinata velocità v di componenti v_x, v_y, v_z. Si può parlare solo del numero medio dN di molecole contenute in un elemento di volume dello spazio delle velocità $d\omega = dv_x dv_y dv_z$. Se $d\omega$ tende a zero, tende a zero anche il numero dN, quindi, il numero medio di molecole aventi una velocità v ben determinata è uguale a zero. Ciò diventa evidente se osserviamo che l'insieme di tutti i possibili vettori v, cioè di tutti i punti rappresentativi dello spazio delle velocità, è infinito, mentre il numero totale N di molecole gassose è finito. Per la stessa causa è nullo anche il numero medio di molecole aventi un vettore velocità di direzione data.

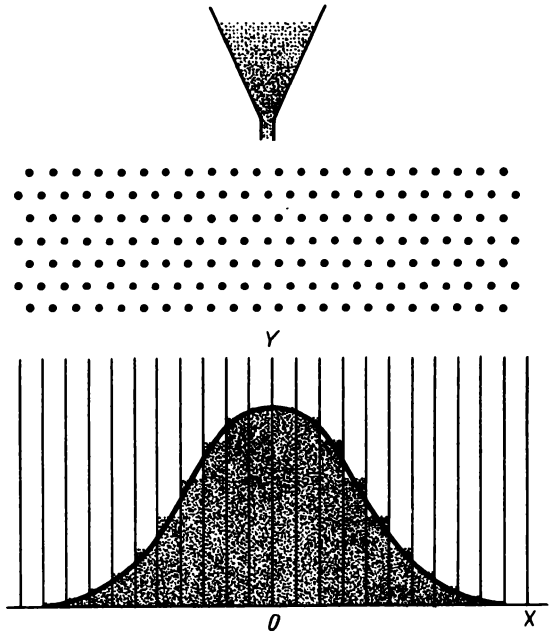

Fig. 51.

5. Per comprendere meglio il carattere statistico del problema della distribuzione di velocità si può ricorrere ad uno strumento detto *tavola di Galton* che serve per dimostrazioni. Questa è una tavola, coperta anteriormente con un vetro, nella quale sono piantati chiodi in modo sufficientemente fitto ed a scacchiera (fig. 51). Al di sotto dei chiodi sono installate pa-

reti metalliche verticali equidistanti, che dividono lo spazio tra la tavola ed il vetro in volumi uguali, detti per brevità *celle*. Al di sopra dei chiodi al centro della tavola vi è un imbuto nel quale si può versare sabbia, grani di miglio o altre particelle. Se lanciamo nell'imbuto una sola particella, durante la caduta essa subirà molte collisioni con i chiodi e raggiungerà una delle celle. È impossibile predire in quale cella verrà a cadere la particella, a causa dei numerosi fattori casuali che influiscono sul suo moto. Si può parlare solo di probabilità che la particella raggiunga una cella qualsiasi. È naturale aspettarsi che la probabilità di trovare la particella in una delle celle centrali sia maggiore della probabilità di trovarla in una delle celle laterali. Ed infatti, se le particelle sono versate in modo continuo, risulta che le celle centrali, situate sotto l'imbuto, ne ricevono la maggior parte, e quelle laterali ricevono ben poche di queste particelle. Nel caso di un numero molto grande di particelle si delinea una legge di distribuzione statistica delle particelle tra le celle. Questa legge può essere rappresentata, al limite, mediante una formula analitica. A questo scopo congiungiamo con una curva regolare le sommità delle colonne di sabbia accumulata nelle differenti celle. Risulta che nel caso di un numero molto grande di particelle la curva tende asintoticamente ad una curva della forma

$$y = \varphi(x) \equiv Ae^{-\alpha x^2}, \tag{71.3}$$

dove A ed α sono costanti positive. Il valore della costante α dipende solo dai parametri dello strumento e non dipende dal numero di particelle. La costante A è proporzionale al numero di particelle ed è legata alla costante α dalla condizione di normalizzazione.

6. La formula (71.3) esprime la cosiddetta *legge di distribuzione degli errori di Gauss* (1777-1855): la curva corrispondente è detta *curva degli errori di Gauss*. La quantità $\varphi(x)\,dx$ rappresenta la probabilità che, nelle misure, venga commesso un errore compreso tra x e $x + dx$. In quest'interpretazione la densità di probabilità $\varphi(x)$ deve soddisfare la condizione di normalizzazione

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,dx \equiv A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = 1, \tag{71.4}$$

mediante la quale la costante A può essere espressa in funzione di α (si veda il problema 2 del § 72). Più grande è α, più acuto sarà il massimo della curva, e più precise saranno le misure. Perciò la costante α deve essere legata all'errore quadratico medio o all'errore aritmetico medio, che caratterizzano la precisione delle misure (si veda il problema 3 del § 72). La dimostrazione della legge degli errori di Gauss (71.3) può essere effettuata in modo analogo alla dimostrazione della legge di distribuzione della velocità di Maxwell, riportata nel § 72.

7. Il problema della distribuzione di velocità, nella formulazione data, come i metodi di soluzione che daremo nel seguito, sono puramente *classici*. Pertanto è necessario precisarne i limiti di validità. Se trascuriamo i coefficienti numerici, dell'ordine di unità poco importanti per noi, la risposta può essere ottenuta dal *principio d'indeterminazione di Heisenberg* (1901-1976). Isoliamo nel gas un piccolo cubo di lati x, y, z, che contenga in media una particella. Se sono verificate le condizioni

$$xp_x \gg h, \quad yp_y \gg h, \quad zp_z \gg h,$$

il moto della particella in questo cubo può essere considerato in modo classico. Infatti, secondo il principio d'indeterminazione di Heisenberg, il prodotto delle indeterminazioni quantiche sulla coordinata e sugli impulsi della particella sono dell'ordine di h, perciò, se sono verificate le condizioni

date, queste indeterminazioni non sono essenziali. Moltiplicando queste tre disuguaglianze, si può sostituirle con una sola: $Vp^3 \gg h^3$, dove $V = xyz$ è il volume del cubo e p un impulso medio che caratterizza il moto delle particelle di gas. Se n è il numero di particelle nell'unità di volume, si ha $Vn = 1$, cosicché la relazione precedente assume la forma $n(h/p)^3 \ll 1$. La grandezza

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{71.5}$$

ha la dimensione della lunghezza. Essa è detta *lunghezza d'onda di De Broglie* (nato nel 1892) e gioca un ruolo molto importante nella meccanica quantistica. Con l'introduzione di λ la condizione di validità del metodo di studio classico assume la forma

$$n\lambda^3 \ll 1. \tag{71.6}$$

Questa disuguaglianza significa che il numero medio di particelle contenute nel volume λ^3 deve essere piccolo rispetto all'unità.

Per valutare l'ordine di grandezza di λ utilizziamo una certa velocità media, che possa caratterizzare l'agitazione termica delle molecole. Per il momento abbiamo a disposizione solo una di queste velocità, ed appunto la velocità quadratica media $\bar{v}_{qu} = \sqrt{3kT/m}$ (si veda § 60). Utilizzandola possiamo trasformare la (71.6) nella forma

$$T \gg T_g, \tag{71.7}$$

dove

$$T_g = \frac{h^2}{3km} n^{2/3}.$$

La grandezza T_g si chiama *temperatura di degenerazione* del gas. Dunque, *il metodo di studio classico è valido a temperature notevolmente superiori alla temperatura di degenerazione*. Uno studio più rigoroso mostra che questa temperatura è data con

$$T_g = \frac{h^2}{2km} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{71.8}$$

Essa è circa tre volte minore dell'espressione precedente. I gas, la cui temperatura è minore di T_g, sono detti *degeneri* e non possono essere studiati mediante i metodi classici.

Calcoliamo la temperatura di degenerazione in due casi limite. Per un gas di elettroni contenuto nell'argento, $n \approx 6 \cdot 10^{22}$ cm^{-3}, la massa di un elettrone è $m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ g. Per il gas di elettroni dalla formula (71.8) otteniamo $T_g \approx 6{,}5 \cdot 10^4$ K. Valori confrontabili sono ottenuti per tutti gli altri metalli buoni conduttori. A queste temperature tanto elevate nessun

metallo può esistere allo stato solido. Ne segue che il gas elettronico contenuto nei metalli buoni conduttori è sempre completamente degenere. Consideriamo ora un altro caso limite, l'elio. La massa dell'atomo di elio è $m = 6{,}6 \cdot 10^{-24}$ g, e la concentrazione in condizioni normali è $n = 2{,}7 \times \times 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3}$. Il calcolo con la formula (71.8) dà $T_g = 0{,}05$ K. Escludendo l'idrogeno, le masse atomiche di tutti gli altri gas sono più grandi, di conseguenza T_g è più piccola che per l'elio (per tutti i gas perfetti in condizioni normali la concentrazione n è la stessa). A temperature tanto basse nessuna sostanza può esistere allo stato gassoso, e perciò tutti i gas molecolari sono sufficientemente lontani dalla degenerazione ed essi non solo possono, ma devono essere considerati come sistemi classici.

§ 72. *Legge di distribuzione delle velocità di Maxwell*

1. Esponiamo ora i ragionamenti di Maxwell che lo hanno condotto nel 1859 alla scoperta della legge di distribuzione delle velocità delle molecole di gas. Supponiamo che un gas sia costituito da un gran numero N di molecole identiche che si trovano allo stato di agitazione termica disordinata a una data temperatura. Si suppone l'assenza di campi di forza agenti sul gas. Quale è la probabilità che la componente x della velocità di una molecola sia compresa tra v_x e $v_x + dv_x$, mentre le altre due possono essere qualsiasi componenti? È chiaro che questa probabilità dev'essere proporzionale alla larghezza dell'intervallo dv_x considerato, ed il coefficiente di proporzionalità dipende dal valore di v_x. Indichiamo questa probabilità con $\varphi(v_x)dv_x$. La quantità $\varphi(v_x)$ è anch'essa detta *funzione di distribuzione*. Essa però caratterizza la distribuzione delle molecole non rispetto alla loro velocità totale v, ma rispetto alla sua proiezione v_x sull'asse X. La quantità $f(v)$ ha il significato di *una funzione di distribuzione di volume* o *tridimensionale* nello spazio delle velocità, quella $\varphi(v_x)$ è la *funzione di distribuzione unidimensionale,* o *lineare* dello stesso spazio delle velocità.

Analogamente, la quantità $\varphi(v_y)dv_y$ rappresenterà la probabilità che la componente y della velocità di una molecola sarà compresa tra v_y e $v_y + + dv_y$, mentre le componenti v_x e v_z possono essere qualsiasi. Dato che tutte le direzioni delle velocità sono equiprobabili, la funzione φ sarà la stessa del caso precedente, ma la sua variabile indipendente sarà v_y. Ed infine, $\varphi(v_z)dv_z$ è la probabilità che la componente z della velocità di una molecola sarà compresa tra v_z e $v_z + dv_z$, inoltre le altre componenti v_x e v_y possono essere qualsiasi.

2. Per brevità indichiamo le eventualità che una molecola abbia componenti che cadono in uno degli intervalli di velocità $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + + dv_y)$ e $(v_z, v_z + dv_z)$ con il nome di eventi A, B, C rispettivamente. Determiniamo la probabilità $f(v)d\omega$ che una molecola occupi il volume elementare $d\omega = dv_x\, dv_y\, dv_z$ dello spazio delle velocità. Il fatto di occupare

questo volume è un evento complesso risultante dalla moltiplicazione degli eventi A, B, C. La sua probabilità può essere calcolata in base al teorema di moltiplicazione delle probabilità. A questo scopo è necessario moltiplicare la probabilità dell'evento A per la probabilità condizionata dell'evento B, a condizione quindi che l'evento A si sia realizzato, e poi moltiplicare il risultato ottenuto per la probabilità condizionata dell'evento C, a condizione che si siano realizzati gli eventi A e B. Maxwell ha supposto che gli eventi A, B, C fossero *indipendenti*. Diventa allora inutile precisare le condizioni nelle quali debbono essere calcolate le probabilità degli eventi B e C ed il teorema di moltiplicazione delle probabilità viene applicato nella forma più semplice, relativa ad eventi indipendenti. Quest'ipotesi e, con essa anche il primo enunciato della legge di distribuzione delle velocità di Maxwell, sono stati sottoposti a critiche da parte di alcuni matematici e fisici. In particolare, si faceva notare che le velocità delle molecole dopo una collisione non possono essere indipendenti dalle loro velocità prima della collisione, poiché queste velocità sono legate tra loro dalle leggi di conservazione dell'energia e dell'impulso. Ma le ricerche ulteriori di Maxwell stesso, di Boltzmann e di altri scienziati hanno dimostrato che l'ipotesi di Maxwell è corretta, benché debba essere giustificata. Non daremo giustificazioni, poiché rispetto ad altre dimostrazioni, fornite sia da Maxwell che da Boltzmann, la prima dimostrazione di Maxwell presenta il vantaggio di non introdurre nessuna considerazione particolare sulla struttura delle molecole e delle forze d'interazione tra di esse. Pertanto questa dimostrazione è valida non solo per i gas, ma anche per i liquidi ed i solidi. È necessario soltanto che sia verificata la condizione (71.7), perché il problema della distribuzione delle velocità delle molecole possa essere trattato in modo classico.

Dunque, ammettiamo che la probabilità che il punto rappresentativo di una molecola risulti simultaneamente all'interno dei tre intervalli $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, sia espressa dal prodotto

$$\varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z .$$

Ma per la stessa probabilità abbiamo già scritto $f(v)d\omega$, dove $d\omega = dv_x\, dv_y dv_z$. Confrontando entrambe le espressioni, troviamo che la funzione di distribuzione $f(v)$ deve avere la forma

$$f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z). \tag{72.1}$$

3. Le direzioni positive e negative degli assi coordinati per un gas sono assolutamente equivalenti. Pertanto dev'essere $\varphi(v_x) = \varphi(-v_x)$. Quindi, la funzione φ può dipendere solo dal modulo o, il che è lo stesso, dal quadrato della velocità v_x. Allo stesso modo, in virtù dell'isotropia del gas, la funzione f può dipendere solo dal quadrato della velocità totale v e non dalla sua direzione. Al posto dei quadrati delle velocità è più comodo utilizzare

come variabili indipendenti le corrispondenti energie cinetiche: $\varepsilon_x = 1/2mv^2_x, \varepsilon_y = 1/2mv^2_y, \varepsilon_z = 1/2mv^2_z, \varepsilon = 1/2mv^2 = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$. Passando alle nuove variabili indipendenti conveniamo di indicare le funzioni con gli stessi simboli φ e f, benché queste siano funzioni analiticamente differenti. L'equazione (72.1) assume quindi la forma

$$\varphi(\varepsilon_x)\varphi(\varepsilon_y)\varphi(\varepsilon_z) = f(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z), \tag{72.2}$$

ed è valida per tutti i valori (positivi) delle variabili indipendenti ε_x, ε_y, ε_z.

4. Partendo dall'equazione funzionale (72.2) si determina la forma della funzione φ e con essa quella della funzione f. Infatti, consideriamo le variazioni delle variabili indipendenti ε_x, ε_y, ε_z che soddisfano due condizioni: 1) ε_z = costante, 2) $\varepsilon_x + \varepsilon_y$ = costante. In queste condizioni l'equazione (72.2) resta valida e ne segue che

$$\varphi(\varepsilon_x)\varphi(\varepsilon_y) = \text{costante}$$

a condizione che

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y = \text{costante}.$$

Passando ai logaritmi e differenziando la prima relazione, otteniamo

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)}\,d\varepsilon_x + \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}\,d\varepsilon_y = 0$$

a condizione che

$$d\varepsilon_x + d\varepsilon_y = 0.$$

Di qui

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}.$$

Abbiamo supposto che le variazioni delle variabili indipendenti ε_x e ε_y fossero legate dalla condizione $\varepsilon_x + \varepsilon_y = C$ = costante. Ma i valori della costante C e quindi quelli delle variabili indipendenti ε_x e ε_y possono essere qualsiasi e pertanto la condizione $\varepsilon_x + \varepsilon_y$ = costante non impone in realtà alcuna restrizione sui valori che possono assumere ε_x e ε_y. Quindi, nella relazione precedente ε_x e ε_y possono assumere valori qualsiasi. Ma nel primo membro si trova una funzione di ε_x e nel secondo membro di ε_y. L'uguaglianza tra queste funzioni è possibile se e solo se i rapporti $\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)}$ e $\frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)}$ sono uguali alla stessa costante. Indicando questa costante con $-\alpha$, otteniamo

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)} = -\alpha,$$

o

$$\frac{d\varphi(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = -\alpha d\varepsilon_x.$$

Integrando, otteniamo

$$\varphi(\varepsilon_x) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_x}, \quad \varphi(\varepsilon_y) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_y}, \quad \varphi(\varepsilon_z) = A_1 e^{-\alpha\varepsilon_z}, \tag{72.3}$$

dove A_1 è una nuova costante il cui valore sarà precisato nel seguito. Quanto alla costante α, essa dev'essere positiva perché in caso contrario $\varphi(\varepsilon_x)$ crescerebbe indefinitamente al crescere dell'energia cinetica ε_x, il che è fisicamente impossibile.

5. Per la funzione di distribuzione $f(\varepsilon) = f(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$ dalla (72.3) otteniamo

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \tag{72.4}$$

con $A = A_1^3$. È appunto questa formula semplice che esprime la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell. Per darle la forma definitiva dobbiamo ancora determinare le costanti A ed α. A questo scopo consideriamo la funzione φ, la cui dipendenza dalla velocità v_x è rappresentata nella fig. 52. Essa è identica alla curva degli errori di Gauss. L'area della zona elementare, tratteggiata nella figura, caratterizza la probabilità che la componente

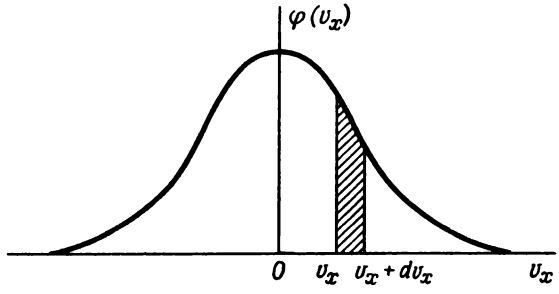

Fig. 52.

della velocità della molecola si trovi all'interno dell'intervallo (v_x, $v_x + dv_x$); il suo prodotto per N dà il numero probabile di molecole aventi le velocità comprese nello stesso intervallo. La funzione $\varphi(v_x)$ deve essere normalizzata con la condizione

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x)dv_x \equiv A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}} dv_x = 1. \tag{72.5}$$

L'integrazione tra i limiti $-\infty$ e $+\infty$ non significa che nel gas ci siano molecole di velocità infinitamente grandi. In realtà nel caso di velocità sufficientemente grandi le formule (72.3) e (72.4) cessano di essere valide.

L'energia cinetica ε di una molecola non può essere superiore all'energia cinetica K di tutto il gas. Pertanto per $\varepsilon > K$ la formula (72.4) a priori perde significato. Ma essa diventa inutilizzabile già per valori di ε molto minori, quando cessano di essere soddisfatte le condizioni imposte sugli elementi di volume dello spazio delle velocità $d\omega$, necessarie per l'introduzione della nozione stessa di funzione di distribuzione (si veda il § 71, punto 3). L'integrazione estesa da $-\infty$ a $+\infty$ deve essere interpretata solo come un artificio di calcolo, che è possibile perché sono poche le molecole aventi velocità tali che sia $\alpha m v_x^2 \gg 1$ e queste molecole non apportano nessun contributo all'integrale di normalizzazione (72.5). Il valore di questo integrale praticamente non cambia se la distribuzione reale delle molecole viene sostituita con la distribuzione esponenziale (72.3) non solo nel suo dominio di validità, ma anche nel caso di velocità maggiori dove essa non è più verificata. Questo è quanto è stato fatto nella formula (72.5).

Prendiamo come variabile d'integrazione la grandezza $\xi = \sqrt{\alpha m/2}\, v_x$. La condizione di normalizzazione (72.5) assumerà allora la forma

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = 1. \tag{72.6}$$

L'integrale che figura nella (72.6) è detto integrale di Poisson. Nei corsi d'analisi matematica si dimostra che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = \sqrt{\pi}. \tag{72.7}$$

Utilizzando questo risultato, otteniamo

$$A_1 = \sqrt{\frac{m\alpha}{2\pi}}\,. \tag{72.8}$$

6. Il problema è stato dunque ridotto al calcolo della sola costante α. A questo scopo osserviamo che l'energia cinetica media $\langle \varepsilon_x \rangle$ dovuta all'agitazione termica lungo l'asse X può essere espressa mediante la funzione di distribuzione φ:

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_x \varphi(\varepsilon_x) dv_x,$$

o in forma più dettagliata

$$\langle \varepsilon_x \rangle = A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m v_x^2}{2}\, e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}}\, dv_x.$$

Sostituendo la nuova variabile d'integrazione ξ, si avrà

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2}\, d\xi .$$

Integrando per parti otteniamo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2}\, d\xi = -\tfrac{1}{2}[\xi e^{-\xi^2}]_{-\infty}^{+\infty} + \tfrac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi .$$

Il primo termine del secondo membro si annulla poiché, per $\xi \to \infty$ la funzione esponenziale $e^{-\xi^2}$ si annulla in modo più rapido di quanto tenda all'infinito qualsiasi potenza di ξ. Quindi si ottiene

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{A_1}{2\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi ,$$

e, tenendo conto della (72.6), $\langle \varepsilon_x \rangle = \tfrac{1}{2}\alpha$. (Osserviamo che per ottenere questo risultato non è necessario utilizzare l'integrale di Poisson.) Per definizione di temperatura cinetica $\langle \varepsilon_x \rangle = \tfrac{1}{2}\Theta = \tfrac{1}{2}kT$. Di conseguenza, abbiamo

$$\alpha = \frac{1}{kT} , \tag{72.9}$$

$$A_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} , \quad A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} . \tag{72.10}$$

In definitiva le funzioni di distribuzione sono

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}} , \tag{72.11}$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} , \tag{72.12}$$

da cui, esplicitando ε_x, possiamo scrivere

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} , \tag{72.13}$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} . \tag{72.14}$$

Questa è appunto la formula definitiva che esprime la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell. Questa formula è applicabile non solo ai gas, ma anche ai liquidi ed ai solidi, in tutti i casi in cui il moto può essere descritto con l'approssimazione classica.

Problemi

1. Utilizzando il metodo di Maxwell, che abbiamo usato per ottenere le formule (72.3), dedurre la (71.3), che descrive la distribuzione delle particelle nelle celle di Galton. Considerare a questo scopo una tavola bidimensionale di Galton a celle aventi forma di parallelepipedi rettangoli le cui facce laterali sono parallele ai piani coordinati XZ ed YZ. Utilizzando un procedimento analogo, trovare la legge degli errori di Gauss.

2. Esprimere la costante A, che compare nella legge degli errori di Gauss, in funzione della costante α.

Risposta.

$$A = \sqrt{\alpha/\pi}\ .$$

3. Esprimere in funzione di α l'errore medio e l'errore quadratico medio nel caso di una distribuzione gaussiana. Stabilire una relazione tra questi errori.

Risposta.

$$\langle |x| \rangle = 1/\sqrt{\pi\alpha}\,, \qquad \Delta = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = 1/2\alpha, \tag{72.15}$$

$$\Delta_{qu} = \sqrt{\pi/2}\,\langle |x| \rangle\,.$$

Il calcolo diretto di $\langle x^2 \rangle$ è assai laborioso e richiede molto tempo. La formula (72.15) lo riduce al calcolo di $\langle |x| \rangle$, che è molto più semplice. Questo procedimento è raccomandato, ad esempio, per il trattamento dei risultati osservati nel moto browniano (si veda § 64).

§ 73. *Distribuzione delle molecole secondo i valori assoluti della velocità. Velocità medie delle molecole*

1. La funzione $f(\varepsilon)$ rappresenta la *densità di probabilità spaziale* della distribuzione dei punti rappresentativi delle molecole di gas nello spazio delle velocità. Moltiplicandola per il numero totale di molecole N, otteniamo il numero medio o probabile di punti rappresentativi nell'unità di volume dello spazio delle velocità.

Calcoliamo ora la *distribuzione delle velocità assolute delle molecole*. La direzione ed il senso delle velocità non ci interessano più, poiché dobbiamo calcolare la probabilità che il valore assoluto della velocità di una molecola si trovi nell'intervallo tra v e $v + dv$. Indichiamo questa probabilità con $F(v)dv$. Moltiplicando per N, troviamo il numero probabile dN di molecole che hanno questi valori di velocità. La nuova funzione di distribuzione $F(v)$ è legata semplicemente alla funzione $f(\varepsilon)$ definita prima. Tracciamo da un'origine comune 0 i vettori velocità di tutte le molecole di gas. Scegliamo tra questi vettori quelli di lunghezze comprese tra v e $v + dv$. I

corrispondenti punti rappresentativi stanno tutti in uno strato sferico infinitamente sottile di raggio medio v e di spessore dv. Il volume di questo strato è $d\omega = 4\pi v^2\, dv$. La densità spaziale $f(\varepsilon)$ dentro lo strato sferico è costante perché essa dipende solo dal valore assoluto della velocità v e non dalla sua direzione. Moltiplicandola per il volume $d\omega$ dello strato, otteniamo la probabilità cercata: $f(\varepsilon)d\omega = 4\pi v^2 f(\varepsilon)dv$. Ma prima abbiamo designato questa probabilità con $F(v)dv$. Confrontando entrambe le espressioni, otteniamo

$$F(v) = 4\pi v^2 f(\varepsilon), \tag{73.1}$$

ovvero

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{73.2}$$

Quindi

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, dv. \tag{73.3}$$

È evidente che la funzione $F(v)$ verifica la condizione di normalizzazione

$$\int_0^\infty F(v)dv = 1. \tag{73.4}$$

Queste formule danno la distribuzione delle velocità assolute delle molecole.

2. Il grafico della funzione $F(v)$ è rappresentato nella fig. 53. La curva $F(v)$ è asimmetrica e s'annulla nell'origine delle coordinate. Al contrario,

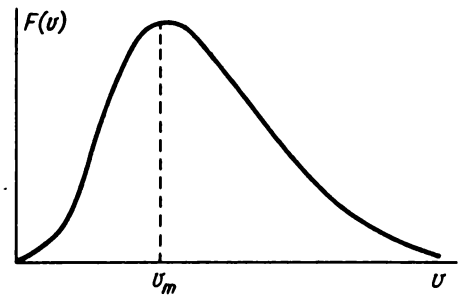

Fig. 53.

come abbiamo visto, la curva $\varphi(v_x)$ è simmetrica e nell'origine delle coordinate presenta un massimo. È facile vedere quale è la ragione di questa differenza. L'espressione $\varphi(v_x)dv_x$ rappresenta la probabilità per una molecola di trovarsi in uno strato piano infinitamente sottile dello spazio delle ve-

locità tra i piani v_x = cost e $v_x + dv_x$ = cost. L'espressione $F(v)dv$ è anch'essa la probabilità di trovare la molecola in uno strato infinitamente sottile, ma di forma sferica, compreso tra le sfere concentriche v = = cost e $v + dv$ = cost. Se fissiamo lo spessore dv_x, tutti gli strati piani saranno identici per ogni valore di v_x. Ne risulta che l'espressione $\varphi(v_x)dv_x$, e con essa anche la funzione $\varphi(v_x)$, possiedono un massimo per $v_x = 0$. Al contrario, per uno spessore fissato dv degli strati sferici, i volumi crescono al crescere di v, poiché il volume $d\omega$ è dato dall'espressione $d\omega$ = = $4\pi v^2 f(v)\, dv$. La posizione del massimo della curva $F(v) = 4\pi v^2 f(v)$ è dunque definita dal prodotto di due fattori: $f(v)$, che decresce in modo monotono, e v^2, che cresce in modo monotono.

Per capire meglio la differenza tra le funzioni $\varphi(v_x)$ e $F(v)$ è utile la seguente analogia. Supponiamo che un tiratore spari ad un bersaglio. Un colpo di pallottola che giunge in un punto a distanza data dal centro del bersaglio è un evento casuale, e perciò la dispersione dei fori di impatto obbedisce alla legge del caso. Se dividiamo il bersaglio in strisce verticali di uguale spessore (fig. 54), la distribuzione delle probabilità d'impatto su queste strisce sarà rappresentata da una curva simmetrica $\varphi(x)$, come nel caso della tavola di Galton. Se invece dividiamo il

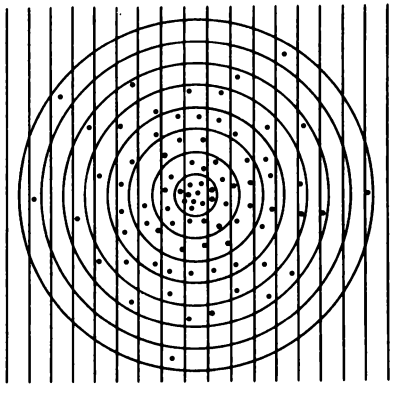

Fig. 54.

bersaglio in cerchi concentrici equidistanti, le aree delle corone comprese tra i cerchi cresceranno con il crescere del raggio e la distribuzione delle probabilità d'impatto sulle corone sarà rappresentata da una curva asimmetrica che assomiglia a quella della fig. 53.

3. Il valore della velocità per la quale la funzione $F(v)$ assume il valore massimo è detto *velocità più probabile*. Indichiamola con v_m. Per calcolare v_m è utile considerare la quantità F come funzione della variabile indipendente v^2. Derivando la (73.2) rispetto a questa variabile ed uguagliando a zero il risultato ottenuto, ricaviamo

$$\frac{d}{dv^2}\left[v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right] = \left[1 - \frac{mv^2}{2kT}\right] e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0,$$

da cui

$$v \equiv v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \tag{73.5}$$

La velocità media della molecola è determinata dalla formula usuale

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N}\int v\,dN = \int_0^\infty vF(v)dv.$$

Sostituendo qui il valore di $F(v)$ ed integrando, otteniamo

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = v_m\sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1{,}33v_m. \tag{73.6}$$

Calcoliamo ancora la velocità quadratica media che determina l'energia cinetica media della molecola $1/2m\langle v^2\rangle = 1/2mv_{qu}^2 = 3/2kT$ (si veda § 62). Questa velocità è uguale a

$$v_{qu} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1{,}22v_m. \tag{73.7}$$

Queste tre velocità differiscono tra loro per fattori numerici dell'ordine dell'unità, ed inoltre $v_{qu} > \langle v \rangle > v_m$. Pertanto, ciascuna di queste velocità permette di valutare la velocità del moto d'agitazione termica delle molecole.

Problemi

1. Scrivere l'espressione del numero medio dN delle molecole di gas le cui energie cinetiche sono comprese tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$.

Risposta.

$$dN = 2\pi N(\pi kT)^{-3/2}\sqrt{\varepsilon}\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,d\varepsilon.$$

2. Trovare il valore medio dell'inverso della velocità di una molecola nel gas.

Risposta. $\langle \frac{1}{v} \rangle = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} = \frac{4}{\pi\langle v \rangle}$.

3. Calcolare il numero medio delle molecole le cui componenti della velocità, parallele ad un certo asse, sono comprese nell'intervallo $(v_\parallel, v_\parallel + dv_\parallel)$ ed i valori assoluti della componente normale della velocità sono compresi tra $v_\perp$ e $v_\perp + dv_\perp$.

Soluzione. Il numero dN di molecole cercato è uguale al numero medio dei punti rappresentativi contenuti nel volume elementare dello spazio delle velocità compreso tra due cilindri coassiali di raggio $v_\perp$ e $v_\perp + dv_\perp$ e di altezza $dv_\parallel$. Questo volume è uguale a $d\omega = 2\pi v_\perp dv_\perp dv_\parallel$, ed il numero medio dei punti rappresentativi contenuti in questo volume è

$$dN = f\,d\omega = 2\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, v_\perp dv_\perp dv_\parallel .$$

4. In un diodo gli elettroni emessi dal catodo incandescente penetrano nel campo frenante dell'anodo. Solo gli elettroni abbastanza veloci raggiungono l'anodo. Ammettendo che le velocità termiche degli elettroni emessi dal catodo soddisfino la legge di distribuzione di Maxwell per una temperatura $T = 1150$ K, calcolare la parte degli elettroni α che riescono a superare la barriera di potenziale corrispondente a: 1) $V = 0{,}2$ V; 2) $V = 0{,}4$ V. Il catodo è costituito da un filo rettilineo sottile disposto lungo l'asse dell'anodo cilindrico.

Risposta. $\alpha = \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$, dove e è la carica dell'elettrone (valore assoluto). 1) $\alpha = 13{,}5\%$, 2) $\alpha = 1{,}8\%$.

§ 74. *Altra dimostrazione della legge di distribuzione delle velocità di Maxwell. Principio dell'equilibrio dettagliato*

1. Supponiamo che, in assenza dei campi di forza, un gas sia contenuto in un recipiente chiuso le cui pareti siano mantenute a temperatura costante. Se ad un certo istante nel gas viene creata una distribuzione qualunque delle velocità delle molecole, in conseguenza degli urti delle molecole contro le pareti e degli urti tra molecole si stabilirà una distribuzione statistica delle velocità delle molecole che non cambierà più nel tempo. Questa proposizione serve da base ad un'altra dimostrazione della legge di distribuzione, formulata da Maxwell. Questa dimostrazione si differenzia notevolmente da quella già data nel § 72 che non utilizza affatto la nozione di urto. Riportiamo questa seconda dimostrazione soprattutto perché essa è fondata sul *principio dell'equilibrio dettagliato*, una proposizione che gioca un ruolo importante in differenti rami della fisica. Ammettiamo che le molecole, durante gli urti si comportino come palle perfettamente rigide ed elastiche. Quest'ipotesi semplifica molto la dimostrazione benché non sia essenziale.

2. Consideriamo due gruppi di molecole i cui punti rappresentativi si trovano nei volumi elementari $d\omega$ e $d\omega_1$ dello spazio delle velocità di centri v e v_1, rispettivamente. Se N è il numero totale delle molecole contenute nel recipiente, i numeri medi di molecole nei due gruppi considerati sono $dN = Nf(v)d\omega$ e $dN_1 = Nf(v_1)d\omega_1$. Consideriamo collisioni di molecole del primo gruppo con quelle del secondo gruppo; considereremo collisioni la

cui linea dei centri (cioè la retta congiungente i centri delle palle all'istante di collisione) ha una certa direzione fissa nello spazio, più precisamente, si trova all'interno di un angolo solido infinitamente piccolo $d\Omega$ centrato in una direzione fissa. Il numero medio di queste collisioni « dirette » è proporzionale al prodotto $dN\,dN_1$ e dunque al prodotto $f(v)f(v_1)d\omega d\omega_1$.

In conseguenza di ogni collisione « diretta » le velocità v e v_1 delle molecole collidenti variano e diventano v' e v_1' rispettivamente. I punti rappresentativi delle molecole del primo gruppo passano dal volume elementare $d\omega$ a quello $d\omega'$, dello spazio delle velocità con centro nel punto v'; i punti rappresentativi delle molecole del secondo gruppo passano rispettivamente nel volume elementare $d\omega_1'$ con centro nel punto v_1'. Durante l'urto le molecole si scambiano le velocità normali, cioè le velocità parallele alla linea dei centri, mentre le velocità tangenziali dirette lungo la normale alla linea dei centri non cambiano. Se identifichiamo l'asse X con la linea dei centri, si ha $v_x' = v_{1x}$, $v_{1x}' = v_x$. Di qui $dv_x' = dv_{1x}$, $dv_{1x}' = dv_x$, e quindi $dv_x' dv_{1x}' = dv_x dv_{1x}$. Vediamo che in conseguenza della collisione il prodotto $dv_x dv_{1x}$ resta invariato, benché dv_x e dv_{1x} possono variare. E poiché le dimensioni trasversali dei volumi $d\omega$ e $d\omega_1$ non variano il prodotto $d\omega\, d\omega_1$ resta anch'esso costante:

$$d\omega\, d\omega_1 = d\omega'\, d\omega'_1. \tag{74.1}$$

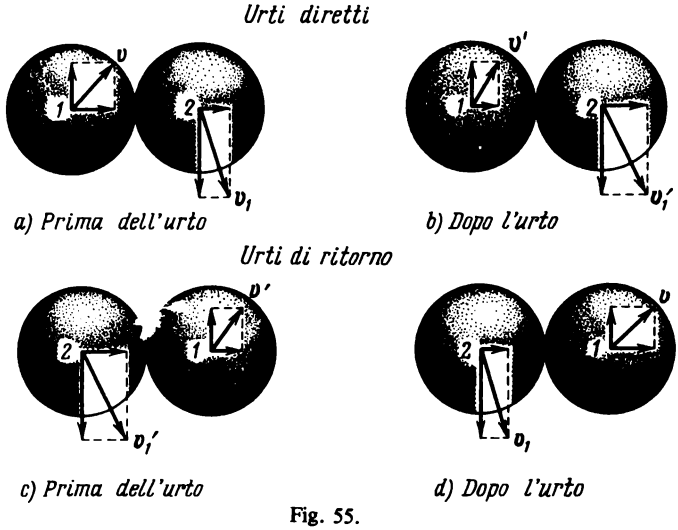

Fig. 55.

3. Chiameremo collisioni *di ritorno* gli urti che avvengono lungo la stessa direzione della linea dei centri e che riportano i punti rappresentativi delle molecole collidenti dagli elementi di volume $d\omega'$ e $d\omega_1'$ nei volumi iniziali $d\omega$ e $d\omega_1$, rispettivamente. Conoscendo le caratteristiche delle collisioni dirette, è facile trovare quelle delle collisioni di ritorno. Nella fig. 55, *a* e *b*

sono rappresentate le velocità delle molecole *1* e *2* prima e dopo la collisione. Considereremo queste collisioni come dirette. Per trovare le velocità delle molecole dopo la collisione è sufficiente scomporre tutte le velocità nelle loro componenti normali e tangenziali. Permutiamo ora le molecole *1* e *2* e supponiamo che prima della collisione esse abbiano le velocità v' e v_1' (fig. 55, *c*). Ora la molecola *2* diventa la molecola incidente e la molecola *1* quella urtata. Se si calcolano le velocità dopo la collisione (fig. 55, *d*), si ritrovano i valori iniziali v e v_1. Dunque, le collisioni 55, *c* sono inverse rispetto alle collisioni 55, *a* e viceversa.

Il numero di passaggi inversi dei punti rappresentativi degli elementi di volume $d\omega'$ e $d\omega_1'$ dello spazio delle velocità in quelli $d\omega$ e $d\omega_1$ dello stesso spazio è proporzionale a $f(v')f(v_1')d\omega' d\omega_1'$ o, tenendo conto della (74.1) a $f(v')f(v_1')d\omega\, d\omega_1$. Per ragioni di simmetria, il coefficiente di proporzionalità è lo stesso per i passaggi diretti ed inversi. Ogni collisione diretta sposta un punto rappresentativo dall'elemento di volume $d\omega$ dello spazio delle velocità, ogni collisione di ritorno introduce nello stesso volume un altro punto rappresentativo. L'aumento del numero medio di punti rappresentativi nel volume elementare $d\omega$ in un tempo t, in conseguenza delle collisioni dirette ed inverse del tipo considerato, è proporzionale a

$$dZ \sim [f(v')f(v_1') - f(v)f(v_1')]\, d\omega d\omega_1 . \qquad (74.2)$$

Prima di continuare, osserviamo che per dimostrare la relazione (74.2) non è necessario utilizzare il modello a palle elastiche rigide. Si può costruire la dimostrazione sulla base delle proprietà generali di simmetria che sono proprie delle leggi della meccanica. Perciò gli ulteriori ragionamenti non dipendono da ipotesi sulla forma delle molecole e sulla natura delle forze d'interazione.

4. Imponiamo ora che il numero medio di punti rappresentativi nell'elemento di volume $d\omega$ dello spazio delle velocità resti costante nel tempo malgrado le collisioni. Ciò equivale ad imporre che nell'espressione (74.2) la velocità v deve essere costante (più esattamente l'estremità del vettore v deve trovarsi nel volume di $d\omega$). Al contrario, le velocità v_1 e le direzioni della linea dei centri possono essere qualsiasi. Le velocità v' e v_1' sono univocamente definite dall'assegnazione di v_1 e dalla direzione della linea dei centri. L'incremento medio del numero di punti rappresentativi in $d\omega$, durante l'intervallo di tempo considerato, si ottiene sommando l'espressione (74.2) su tutti i valori possibili della velocità v_1 e su tutte le direzioni possibili della linea dei centri. Perché il numero medio di punti rappresentativi in $d\omega$ resti costante, nonostante la presenza di urti, è necessario e sufficiente che la somma considerata s'annulli. Tuttavia, tenendo conto del carattere caotico dell'agitazione termica, questa condizione non è sufficiente. Occorre che s'annulli non solo la somma totale, ma anche ogni singolo termine della (74.2). Imporre questa condizione vuol dire imporre che, *in uno stato di*

moto caotico, i processi opposti che avvengono nel gas debbono mutuamente compensarsi. Le velocità di questi processi opposti debbono essere uguali. Questa proposizione è detta *principio dell'equilibrio dettagliato*. Se questo equilibrio non si realizza, allora l'agitazione termica delle molecole non può presentare il tipico carattere disordinato, presenterà invece caratteristiche proprie di un moto ordinato. È chiaro che il principio dell'equilibrio dettagliato è valido non solo per i gas ma anche *per qualsiasi sistema che si trovi in uno stato perfettamente disordinato.*

5. Il seguente esempio, immaginato da Frenkel (1894-1952), aiuterà a comprendere perché uno stato caotico stazionario non è semplicemente uno stato di equilibrio statistico, ma anche uno stato *di equilibrio statistico dettagliato*. Supponiamo che la popolazione di un paese sia concentrata nelle città collegate a due a due da ferrovie. Gli abitanti si spostano da una città ad un'altra, ma il numero medio di abitanti di ogni città resta costante. È possibile, in base a questo fatto, affermare che il numero medio di abitanti che si spostano da una qualsiasi città A ad una qualsiasi città B è uguale al numero medio di abitanti che muovono in senso inverso, da B ad A? In altre parole, è possibile affermare che l'equilibrio statistico considerato è un equilibrio dettagliato? La risposta è negativa. Ad esempio, se le città sono tre, A, B e C, la costanza del numero di abitanti in ogni città può essere assicurata facendo percorrere ai viaggiatori un tragitto fisso: da A a B, da B a C, da C a A, ecc. Ma questo movimento di popolazione è incompatibile con la nozione di carattere caotico dell'equilibrio statistico, che esclude qualsiasi moto ordinato, ivi compreso anche quello circolare. Completando l'esempio di Frenkel, supponiamo che i viaggi degli abitanti non abbiano una destinazione prefissata, ma casuale. Supponiamo, ad esempio, che un abitante della città A prima di partire per un viaggio, lanci una moneta. A seconda del risultato, testa o croce, deciderà dove andare: nella città B o in quella C. Nello stesso modo si comporta ogni abitante delle città B e C. In questo caso la costanza del numero medio di abitanti sarà mantenuta mediante un equilibrio dettagliato: il numero di viaggiatori che si spostano in una certa direzione, sarà in media uguale al numero di viaggiatori che si muovono in senso inverso.

6. Mostriamo ora come, dal principio dell'equilibrio dettagliato, si possa dedurre la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell. È necessario imporre che l'espressione tra parentesi quadre della formula (74.2) s'annulli, tenendo presente che la funzione $f(v)$ può dipendere non solo dalla velocità v ma anche dall'energia cinetica ε. Ciò porta all'equazione

$$f(\varepsilon')f(\varepsilon_1') = f(\varepsilon)f(\varepsilon_1), \tag{74.3}$$

da cui

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_1')} \tag{74.3a}$$

con la condizione supplementare

$$\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon_1',$$

che esprime la legge di conservazione dell'energia durante gli urti. Per determinare la forma della funzione $f(\varepsilon)$ consideriamo le variazioni indipendenti per le quali ε_1 ed ε_1' sono costanti ed è quindi costante anche la diffe-

renza $\varepsilon' - \varepsilon$. Allora dall'equazione (74.3) si ottiene

$$\frac{f(\varepsilon')}{f(\varepsilon)} = \text{cost} \tag{74.4}$$

a condizione

$$\varepsilon' - \varepsilon = C = \text{cost},$$

dove la costante C può avere un valore qualsiasi. Abbiamo avuto a che fare con un'equazione analoga a quella del § 72, con la differenza che al posto del quoziente $f(\varepsilon')/f(\varepsilon)$ avevamo il prodotto $f(\varepsilon')f(\varepsilon)$ ed al posto della differenza $\varepsilon' - \varepsilon$ avevamo la somma $\varepsilon' + \varepsilon$. Queste particolarità non modificano il metodo di soluzione. Procedendo come prima, troviamo

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon},$$

cioè la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell.

7. Modificando leggermente i ragionamenti, si può ritrovare il teorema dell'equipartizione dell'energia cinetica media tra le diverse molecole di un gas. Consideriamo semplicemente una miscela di due gas. Le grandezze relative ad uno dei gas saranno contrassegnate con l'indice 1, quelle relative all'altro gas saranno senza indice. L'equilibrio dettagliato deve aver luogo rispetto a qualsiasi processo, ivi compresi i processi di collisione tra molecole identiche. Pertanto ad ogni singolo gas sono applicabili i ragionamenti già svolti. Da questi ragionamenti segue che le funzioni di distribuzione per entrambi i gas debbono essere

$$f(\varepsilon) = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \quad f_1(\varepsilon_1) = A_1 e^{-\alpha_1\varepsilon_1}. \tag{74.5}$$

Le costanti α ed α_1 caratterizzano le energie cinetiche medie delle molecole di gas. Quindi per dimostrare il teorema di equipartizione dell'energia cinetica è sufficiente dimostrare che $\alpha = \alpha_1$. A questo scopo consideriamo urti tra molecole del primo e molecole del secondo gas ed applichiamo il principio dell'equilibrio dettagliato. È facile dimostrare (si veda il punto 8 di questo paragrafo) che la relazione (74.1) è valida anche per queste collisioni; da notare anche che le velocità relative nelle collisioni dirette ed inverse sono le stesse. In base a questi due fatti, si può affermare che i numeri medi di collisioni dirette ed inverse sono rispettivamente proporzionali a $f(v)f_1(v_1)$ ed a $f(v')f_1(v_1')$ con lo stesso coefficiente di proporzionalità. Perciò il principio dell'equilibrio dettagliato porta all'equazione

$$f(\varepsilon)f_1(\varepsilon_1) = f(\varepsilon')f_1(\varepsilon_1').$$

Sostituendo le espressioni della (74.5), otteniamo

$$\alpha(\varepsilon - \varepsilon') = \alpha_1(\varepsilon_1' - \varepsilon_1).$$

Tenendo conto della legge di conservazione dell'energia $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon_1'$ o $\varepsilon - \varepsilon' = \varepsilon_1' - \varepsilon_1$, troviamo che $\alpha = \alpha_1$.

8. Per concludere, è utile precisare il senso e la dimostrazione della relazione (74.1) nel caso di urti di palle di masse differenti m e m_1. Consideriamo prima il caso particolare di un urto centrale: le palle si muovono lungo la linea dei centri. Lo stato di moto, in ogni istante, può essere caratterizzato dall'impulso p della prima palla e dall'impulso p_1 della seconda palla. Geometricamente questo stato può essere rappresentato sul piano con un punto A le cui coordinate cartesiane sono i numeri p e p_1 rispettivamente. Dopo la collisione il punto rappresentativo A si sposterà in una nuova posizione A' di coordinate p' e p_1'. In base alle leggi di conservazione dell'impulso e dell'energia

$$p + p_1 = p' + p_1', \tag{74.6}$$

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m_1} = \frac{p'^2}{2m} + \frac{p_1'^2}{2m_1} = E. \tag{74.7}$$

Di qui si vede che A' si trova nel punto d'intersezione tra la retta (74.6), inclinata di 135° rispetto all'asse delle ascisse, e l'ellisse di semiassi $\sqrt{2mE}$ e $\sqrt{2m_1E}$, la retta e l'ellisse s'intersecano anche nel punto A (fig. 56). Utilizzando questo fatto, mediante una costruzione geometrica semplice, si può determinare la posizione del punto A', se è nota la posizione del punto A.

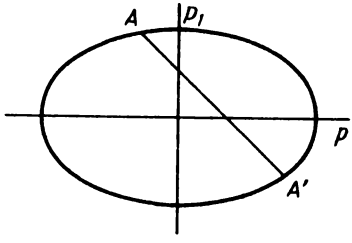

Fig. 56.

Ammettiamo ora che gli impulsi delle palle, prima dell'urto, siano stati modificati; quindi cambia la posizione del punto rappresentativo A, ma la direzione della linea dei centri rimane invariata. Allora cambia anche la posizione del punto rappresentativo A', ma la sua posizione sarà sempre univocamente definita se è nota la posizione di A. Supponiamo che i punti A possano occupare una posizione qualsiasi nei limiti di un dominio arbitrario D. Allora i punti A' saranno contenuti in un altro dominio D'. Dimostriamo che le aree dei domini D e D' sono uguali. Quest'affermazione rappresenta un caso particolare di un teorema generale della meccanica analitica detto *teorema di Liouville* (1809-1882), molto importante per la meccanica statistica.

È sufficiente dimostrare la nostra affermazione per un dominio D infinitamente piccolo di forma arbitraria, poiché per mezzo di questi si può costruire un qualsiasi dominio di dimensione finita. Consideriamo due ellissi simili infinitamente vicine del tipo (74.7) che differiscono l'una dall'altra solo per il valore dell'energia E. Intersechiamole con due rette infinitamente vicine inclinate di 135° sull'asse delle ascisse. Nell'intersezione si formano due parallelogrammi infinitamente piccoli tratteggiati nella fig. 57. Uno di questi parallelogrammi è il dominio D e l'altro il dominio D'. Le altezze di questi parallelogrammi, perpendicolari alla retta AA', sono uguali per costruzione. Anche le basi AA_1 ed $A'A_1'$ sono uguali. Si può facilmente convincersene, notando che le nostre ellissi simili possono essere costruite partendo da due

circonferenze concentriche, mediante compressione o estensione uniforme lungo l'asse orizzontale o verticale. Prima della deformazione le lunghezze dei lati AA_1 ed $A'A_1'$ sono uguali, date le proprietà geometriche del cerchio. Quest'uguaglianza rimane anche dopo la deformazione poiché, sia per estensione che per compressione uniforme, le lunghezze dei segmenti paralleli variano di uno stesso fattore. Ciò dimostra l'uguaglianza delle basi e quindi delle aree dei parallelogrammi D e D'. Osserviamo che la forma dei parallelogrammi stessi D e D' è in generale differente.

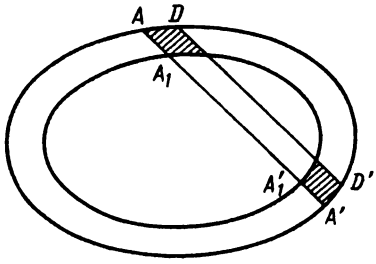

Fig. 57.

Non è difficile generalizzare il teorema dimostrato al caso in cui le palle incidenti hanno componenti della velocità sia lungo la linea dei centri, che in direzioni ad essa perpendicolari. La dimostrazione data resta valida anche per questo caso, poiché le velocità trasversali non variano nella collisione. Solamente al posto di due domini bidimensionali D e D' appariranno i corrispondenti domini in *uno spazio a sei dimensioni*. Il teorema afferma che i volumi di questi domini a sei dimensioni sono uguali. Infine, tutti i ragionamenti restano validi se gli impulsi p e p_1 sono sostituiti con le velocità corrispondenti.

§ 75. *Numero medio di molecole che urtano contro le pareti di un recipiente*

1. Il numero medio di urti delle molecole contro le pareti di un recipiente nell'unità di tempo può essere valutato mediante il seguente metodo. Sia n il numero medio di molecole nell'unità di volume. Consideriamo sulla

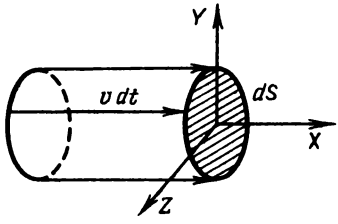

Fig. 58.

parete del recipiente un elemento di superficie dS ed introduciamo il sistema di coordinate cartesiane XYZ (fig. 58). L'asse X sia orientato lungo la normale verso dS, gli assi Y e Z in un piano perpendicolare a questa normale. Introduciamo due ipotesi semplificanti: 1) le velocità di tutte le molecole

sono uguali in modulo; 2) le molecole si muovono solo parallelamente agli assi coordinati, di modo che un sesto di tutte le molecole si muove nel senso positivo dell'asse X, un sesto in quello negativo, ed analogamente per gli assi Y e Z. In queste condizioni, contro l'elemento di superficie dS urteranno le sole molecole che si muovono verso la parete, cioè nel senso positivo dell'asse X. Il numero n_x di queste molecole nell'unità di volume è $n_x = 1/6n$. Durante il tempo dt contro l'elemento di superficie dS urteranno tutte le molecole del gruppo considerato che si trovano dentro un cilindro di base dS e di altezza $v\,dt$. Il numero delle molecole che in questo cilindro si muovono verso la parete è $dz = n_x vS\,dt = 1/6nvSdt$. Il numero medio di molecole che urtano nell'unità di tempo contro l'elemento di superficie sarà uguale a

$$z = 1/6nv. \tag{75.1}$$

2. Stabiliamo ora una formula esatta per il numero medio z di urti. In un gas a riposo tutte le direzioni delle velocità delle molecole sono equiprobabili, cioè sono distribuite nello spazio in modo isotropo. Calcoliamo il numero medio N_Ω di molecole le cui direzioni delle velocità sono contenute nell'angolo solido Ω (fig. 59). Poiché tutte le direzioni dello spazio sono

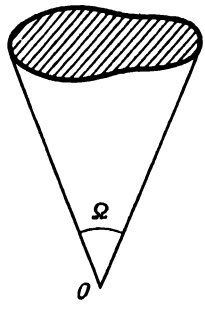

Fig. 59.

contenute in un angolo solido uguale a 4π, tenendo conto dell'isotropia, si può scrivere

$$N_\Omega = \frac{N}{4\pi}\,\Omega, \tag{75.2}$$

dove N è il numero totale di molecole. In particolare, per un angolo solido infinitamente piccolo si ha

$$dN = \frac{N}{4\pi}\,d\Omega. \tag{75.3}$$

Utilizzando la formula (75.3), determiniamo il numero medio di molecole dN le cui velocità formano con una certa direzione fissa OA (fig. 60) angoli compresi tra ϑ e $\vartheta + d\vartheta$. A questo scopo descriviamo una sfera di

raggio R con centro nel punto O e costruiamo due coni circolari retti, aventi come asse comune OA, le cui generatrici formano con quest'asse gli angoli ϑ e $\vartheta + d\vartheta$. I coni taglieranno sulla sfera una corona tratteggiata nella fig. 60. L'area di questa corona è uguale a $dS = 2\pi R^2 \sin\vartheta d\vartheta$, e dal punto O la si può vedere sotto l'angolo solido $d\Omega = dS/R^2 = 2\pi \sin\vartheta d\vartheta$. Sostituendo questo valore nella formula (75.3), otteniamo

$$dN = \frac{N}{2} \sin \vartheta \, d\vartheta. \tag{75.4}$$

Ora è facile calcolare z. Facciamo coincidere l'asse X con la normale esterna alla parete (fig. 61). Indichiamo con ϑ l'angolo tra l'asse X e la velocità della molecola. Supponiamo dapprima che le velocità di tutte le molecole siano uguali e le loro direzioni siano distribuite in modo isotropo.

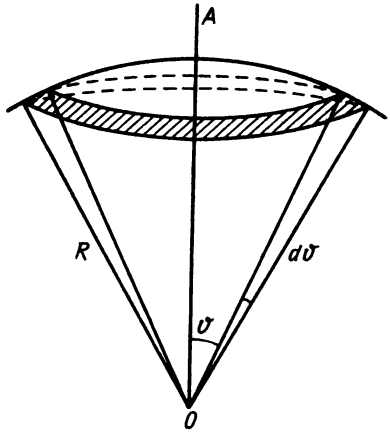

Fig. 60.

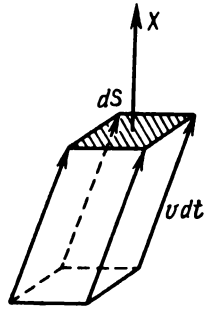

Fig. 61.

Consideriamo un gruppo di molecole le cui componenti x delle velocità sono comprese tra v_x e $v_x + dv_x$. Per urtare la parete, le molecole debbono muoversi verso di essa e pertanto deve essere $v_x > 0$. Sia dn il numero di queste molecole nell'unità di volume. Il numero di urti contro un centimetro quadro di parete in un secondo è uguale a $dz = dn\, v_x = v \cos \vartheta \, dn$. Per dimostrarlo, eseguiamo una selezione ancor più spinta delle molecole a seconda delle velocità. Consideriamo le molecole con una direzione determinata della velocità e costruiamo sull'elemento di superficie dS un parallelepipedo obliquo di spigolo $v\, dt$, come è mostrato nella fig. 61. Il numero di urti delle molecole isolate contro l'elemento di superficie dS nel tempo dt sarà uguale al prodotto della loro concentrazione per il volume del parallelepipedo $dSv_x dt$. Poi è necessario sommare su tutti i parallelepipedi che hanno differenti direzioni degli spigoli, ma la stessa altezza $v_x dt$. Dividendo il risultato per dt, otterremo l'espressione $dz = v \cos \vartheta \, dn$. Dato che dn

molecole hanno valori uguali di v e v_x, esse si muovono formando un angolo determinato con l'asse X. Più esattamente, queste molecole hanno velocità che formano con l'asse X angoli compresi tra ϑ e $\vartheta + d\vartheta$. Per la formula (75.4) $dn = 1/2n \sin \vartheta d\vartheta$, e perciò

$$dz = 1/2nv \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

Integrando quest'espressione rispetto a tutte le molecole che si muovono verso la parete, cioè tra i limiti $\vartheta = 0$ e $\vartheta = \pi/2$, si ottiene

$$z = nv/4.$$

È facile generalizzare questo risultato al caso in cui le velocità delle molecole sono diverse ma le loro direzioni sono ancora distribuite in modo isotropo. Dividiamo tutte le molecole in gruppi di velocità $v_1, v_2, \ldots, v_s$. Siano $n_1, n_2, \ldots n_s$ i numeri di queste molecole per unità di volume. È evidente che

$$z = 1/4 \Sigma n_i v_i.$$

Per definizione di media

$$\langle v \rangle = \frac{\Sigma n_i v_i}{n},$$

e di conseguenza

$$z = 1/4 n \langle v \rangle. \tag{75.5}$$

Per una distribuzione di Maxwell è necessario utilizzare per $\langle v \rangle$ l'espressione (73.6). Ciò dà

$$z = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \tag{75.6}$$

3. Dunque, la formula approssimata (75.1) si distingue dalla formula esatta (75.5) per il valore numerico del coefficiente (al posto di 1/6 si deve prendere 1/4). In realtà la differenza è ancor più piccola. Infatti, affinché il valore dell'energia cinetica di un gas sia corretto, nella formula (75.1) v deve rappresentare la velocità quadratica media, legata a $\langle v \rangle$ mediante la relazione $\langle v_{qu} \rangle = 1{,}08 \langle v \rangle$.

Nel problema considerato è stato facile ottenere l'espressione corretta (75.5). Ma, di regola, i problemi, che sono trattati nella teoria cinetica dei gas, sono in generale molto complicati ed è difficile se non impossibile, arrivare a soluzioni esatte e rigorose. Perciò sono molto importanti le relazioni che hanno carattere di valutazione approssimata. Per dedurre queste formule approssimate vengono introdotte ipotesi semplificative, che facilitano molto i calcoli ma che allo stesso tempo non devono influenzare le caratteristiche essenziali dei fenomeni. Di solito le relazioni approssimate differiscono dalle espressioni esatte per fattori numerici poco importanti,

dell'ordine dell'unità. Nel seguito applicheremo varie volte questi metodi di valutazione.

4. Con l'aiuto della formula (75.6) si può stimare il numero medio di molecole che sfuggono in un secondo dall'unità di superficie di un liquido o di un solido per evaporazione nel vuoto. Consideriamo dapprima il caso in cui un corpo è circondato dal suo vapore saturo. In presenza del vapore ha luogo non solo l'evaporazione, ma anche un processo di condensazione delle molecole di vapore che urtano la superficie del corpo. Se il vapore è saturo, si stabilisce un equilibrio dettagliato, nel quale al flusso d'evaporazione corrisponde un flusso inverso di molecole che condensano. Il numero medio di molecole di vapore che urtano l'unità di superficie è dato dall'espressione (75.6). Lo stesso numero medio di molecole sfugge in un secondo dell'unità di superficie del corpo. Questo numero non cambia se verrà eliminato tutto il vapore attorno al corpo, poiché esso dipende solo dallo stato del corpo stesso e non dallo stato dell'ambiente. Il numero n nella formula (75.6) indica quante molecole sono contenute nell'unità di volume del vapore saturo. Su questo fatto è basato il metodo di misura della pressione di vapore saturo dei metalli refrattari (si veda il problema 10 di questo paragrafo).

Problemi

1. Il numero di urti delle molecole contro una superficie di 1 cm^2 in un secondo è dato dall'integrale $z = n \int v_x \varphi(v_x) dv_x$ dove l'integrazione è effettuata rispetto a tutte le molecole che si muovono verso la parete (si suppone che la parete sia perpendicolare all'asse X). Dimostrare con un calcolo diretto che, per una distribuzione delle velocità di Maxwell, questo integrale riconduce all'espressione (75.6).

2. In un recipiente di volume V, avente pareti sottili e mantenute a temperatura costante, è contenuto un gas perfetto. Il recipiente si trova nel vuoto. Come varierà in funzione del tempo la concentrazione n delle molecole di gas all'interno del recipiente se nella sua parete viene praticata un'apertura molto piccola di area S [1]?

Soluzione. Se l'apertura S è molto piccola, la distribuzione delle velocità non sarà molto modificata, cioè rimarrà isotropa e maxwelliana. Applicando la formula (75.5), otteniamo

$$d(Vn) = -\frac{1}{4} Sn\langle v\rangle dt.$$

Integrando quest'equazione, otteniamo

$$n = n_0 e^{-t/\tau}, \tag{75.7}$$

dove

$$\tau = \frac{4V}{S\langle v\rangle}. \tag{75.8}$$

[1] Nei problemi 2, 3, 4, 5, 7 e 8 si suppone che le dimensioni dell'apertura e lo spessore della parete siano piccoli rispetto al cammino libero medio delle molecole (si veda §§ 86 e 95).

3. Un recipiente vuoto a pareti sottili mantenuto a temperatura costante, è immerso in un'atmosfera di gas perfetto a concentrazione costante n_0 la cui temperatura è uguale a quella del recipiente. Come varierà in funzione del tempo la concentrazione delle molecole di gas all'interno del recipiente se nella sua parete viene praticata un'apertura molto piccola?

Risposta. $n = n_0(1 - e^{-t/\tau})$. Le notazioni sono le stesse del problema precedente.

4. Un recipiente ermetico perfettamente vuoto viene posto in un'atmosfera costituita da una miscela di due gas i cui pesi molecolari stanno nel rapporto di 1 : 4; il rapporto delle loro concentrazioni (cioè del numero di molecole per unità di volume) è uguale ad α. All'esterno del recipiente la miscela di gas è mantenuta a pressione ed a temperatura costanti. La parete del recipiente presenta una piccolissima apertura attraverso cui entrambi i gas hanno cominciato a fluire molto lentamente nel recipiente. Determinare i valori massimo e minimo del rapporto tra le concentrazioni dei gas leggero e pesante e gli istanti in cui sono realizzati questi valori.

Soluzione. Procedendo come nei problemi 1 e 2 il rapporto tra le concentrazioni dei gas leggero e pesante, all'interno del recipiente, è dato dalla seguente espressione:

$$\beta = \alpha \frac{1 - e^{-t/\tau_1}}{1 - e^{-t/\tau_2}},$$

dove l'indice 1 denota il gas leggero e l'indice 2 il gas pesante. I tempi τ_1 e τ_2 sono legati dalla relazione $\tau_2/\tau_1 = 2$. Tenendone conto, troviamo che la derivata $d\beta/dt$ s'annulla, quando

$$e^{-t/\tau_2} = \sqrt{2} - 1,$$

e quindi, quando $\beta = \alpha\sqrt{2}$. Ma questa condizione corrisponde ad un punto di flesso e non ad un estremo della curva $\beta = \beta(t)$. La quantità β assume i valori massimo e minimo alle estremità dell'intervallo di tempo $(0, \infty)$. Per $t = 0$ si ottiene il massimo $\beta_{max} = \alpha\tau_2/\tau_1 = 2\alpha$, per $t = \infty$ il minimo $\beta_{min} = \alpha$.

5. Un recipiente ermetico a pareti sottili perfettamente vuoto viene posto in un'atmosfera di ossigeno mantenuto a temperatura costante e sottoposto ad una piccola pressione P. Nella parete si trova un piccolo orifizio attraverso cui l'ossigeno penetra nel recipiente. Dopo un'ora la pressione del gas nel recipiente è passata da 0 a $P/2$. Quale pressione si avrebbe, dopo lo stesso tempo, se lo stesso recipiente vuoto fosse stato messo in un'atmosfera d'idrogeno alla stessa temperatura e pressione?

Risposta. $15/16P$.

6. Calcolare l'energia cinetica totale E delle molecole di un gas perfetto monoatomico che urtano nell'unità di tempo una superficie di 1 cm^2 di parete.

Risposta. $E = 1/8mn\langle v^3\rangle$. Per una distribuzione di Maxwell

$$E = n\sqrt{\frac{2k^3T^3}{m\pi}} = \frac{nm\pi}{16}\langle v\rangle^3.$$

7. Un recipiente a pareti sottili messo nel vuoto presenta un orifizio molto piccolo, verso il quale viene diretto dall'esterno un fascio parallelo di molecole monoatomiche che si muovono tutte con velocità v_0 perpendicolarmente all'area dell'orifizio. La concentrazione delle molecole nel fascio è n_0. Calcolare, nello stato d'equilibrio permanente, la velocità media $\langle v\rangle$, la concentrazione n delle molecole e la temperatura T del gas contenuto nel recipiente.

Soluzione. All'interno del recipiente si stabilisce una distribuzione di Maxwell dovuta alle collisioni delle molecole con le pareti ed agli urti intermolecolari. Le condizioni di conservazione del numero di particelle e dell'energia cinetica del gas nel recipiente sono

$$n_0v_0 = \frac{1}{4}n\langle v\rangle, \qquad 1/2n_0mv_0^3 = 1/16nm\pi\langle v\rangle^3.$$

Utilizzando queste due equazioni, e la formula (73.6), si ottiene

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, v_0, \quad n = n_0\sqrt{8\pi}, \quad T = \frac{mv_0^2}{4k}.$$

8. Un recipiente a pareti sottili, contenente un gas monoatomico perfetto a temperatura T, presenta una piccolissima apertura da cui le molecole sfuggono nel vuoto. Calcolare il valore medio $\langle \varepsilon \rangle$ dell'energia cinetica delle molecole uscite, supponendo che durante l'esperimento la variazione del numero di molecole e della temperatura del gas nel recipiente siano trascurabili.

Risposta. $\langle \varepsilon \rangle = 2kT$.

9. Calcolare la frazione di molecole di un gas che, per urto con la parete del recipiente in un tempo determinato (ad esempio, un secondo), possiede un'energia cinetica superiore a ε.

Risposta. $\alpha = \left(1 + \frac{\varepsilon}{kT}\right) e^{-\varepsilon/kT}$.

10. Un filo di tungsteno evaporando nel vuoto a $T = 2000$ K, diminuisce di peso, come hanno mostrato le misure, con velocità $q = 1{,}14 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$. Stimare la pressione di vapore saturo del tungsteno a questa temperatura.

Soluzione. In base ai dati della sezione 4 di questo paragrafo la velocità d'evaporazione è data da

$$q = \frac{1}{4} nm\langle v \rangle,$$

dove n è la concentrazione di atomi nel vapore saturo di tungsteno. La sua pressione è

$$P = 1/3nm\ \langle v^2 \rangle = 4/3q\,\frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle}.$$

Per una distribuzione di Maxwell

$$\frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle} = 3\sqrt{\frac{\pi kT}{8m}} = 3\sqrt{\frac{\pi RT}{8A}},$$

dove A è il peso atomico; per il tungsteno A vale 184. Si ottiene in definitiva

$$P = q\sqrt{\frac{2\pi RT}{A}}.$$

Sostituendo i valori numerici, troviamo la pressione di vapore saturo del tungsteno a $T = 2000$ K: $P = 8{,}6 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{dine/cm^2} = 6{,}4 \cdot 10^{-12}$ mm Hg. Questa pressione è troppo piccola per poter essere misurata direttamente.

§ 76. *Verifica sperimentale della legge di distribuzione delle velocità di Maxwell*

1. Una delle prime verifiche sperimentali della legge di distribuzione delle velocità di Maxwell è stata realizzata da Richardson (1879-1959) nel 1921. Se una superficie metallica incandescente è posta nel vuoto, essa

emette elettroni. Questo fenomeno è detto *emissione termoelettronica* e trova numerose applicazioni. In condizioni di equilibrio statistico, sopra la superficie metallica incandescente si forma un'atmosfera elettronica satura. Richardson ha dimostrato sperimentalmente che la distribuzione delle velocità verifica la legge di Maxwell. Questo è dovuto al fatto che, a bassa concentrazione sopra la superficie del metallo, il gas di elettroni può essere trattato come un sistema classico poiché la temperatura di degenerazione, calcolata mediante la formula (71.8), è notevolmente più piccola di quella del gas elettronico (che è uguale alla temperatura del metallo). Una situazione inversa, come è stato mostrato nel § 71, prevale invece per gli elettroni all'interno del metallo stesso. Qui il gas elettronico è degenere e perciò deve essere trattato come un sistema quantico. La distribuzione di Maxwell per questo gas non è valida e deve essere sostituita dalla *distribuzione di Fermi-Dirac* (si veda § 82).

2. Per gli scopi del nostro corso l'interesse principale è rappresentato dalla verifica della legge di distribuzione di Maxwell per i *gas atomici e molecolari*. Tutti gli esperimenti progettati per questa verifica sono stati eseguiti con fasci atomici. Otto Stern per primo misurò la velocità media degli atomi in questi fasci. Come già accennato nel § 60, gli esperimenti di Stern hanno dimostrato che in un fascio gli atomi si muovono con velocità differenti. In seguito questi esperimenti sono stati adattati allo studio della distribuzione delle velocità degli atomi. Eldridge (1927) e Lammert (1926-1929) hanno costruito selettori di velocità utilizzando il principio della ruota dentata, lo stesso usato nel secolo scorso da Fizeau (1819-1896) per la misura della velocità della luce.

Lo schema del dispositivo sperimentale è rappresentato nella fig. 62. Gli atomi di un metallo a basso punto di fusione, evaporando nel forno A, vengono lanciati all'esterno attraverso una stretta fenditura S_1. Sul loro

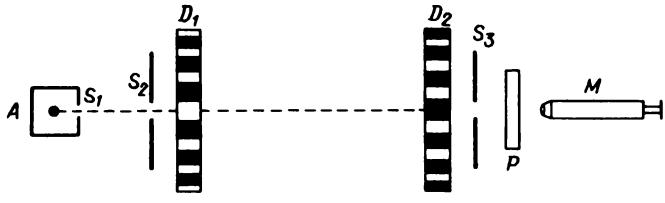

Fig. 62.

cammino essi incontrano un'altra fenditura S_2 che lascia passare uno stretto fascio atomico. Questo fascio passa poi tra i denti del disco D_1, che assomiglia a una ruota dentata. Sull'asse di questo disco è montato un altro disco D_2 assolutamente identico, ma i suoi denti sono spostati di un piccolo angolo $\alpha(\sim 2°)$ rispetto ai denti del disco D_1. Dietro il disco D_2 si trova una terza fenditura S_3; dopo averla attraversata il fascio atomico viene fatto condensare su una placca di vetro raffreddata da azoto liquido. La placca

viene osservata per mezzo del microscopio M. Tutto il sistema (escluso il microscopio) è sotto vuoto spinto, cosicché gli atomi lo percorrono senza entrare in collisione gli uni con gli altri. Se i dischi sono immobili, gli atomi del fascio passando tra i denti del disco D_1, urtano i denti del disco D_2 e non possono raggiungere la placca P. Ma se i dischi sono messi in rotazione, gli atomi con determinate velocità possono attraversare il sistema e condensarsi sulla placca P. Il numero di atomi che sono riusciti ad attraversare il sistema sarà massimo quando, nel tempo di volo degli atomi tra i dischi D_1 e D_2, questi ruotano di un angolo α. Dunque, per una data velocità di rotazione, il sistema lascia passare solo atomi con una velocità determinata. Conoscendo la velocità di rotazione dei dischi, si può calcolare la velocità degli atomi condensati sulla placca P. L'intensità del fascio trasmesso, proporzionale al numero di atomi contenuti in esso, può essere stimata in base al tempo necessario perché sulla placca condensi una quantità di atomi visibile al microscopio. Esperimenti particolari hanno mostrato che la quantità di metallo diventa visibile al microscopio quando è costituita da un numero completamente determinato e sempre lo stesso di atomi. Il numero relativo di atomi condensati può essere determinato con vari metodi, ad esempio mediante misure fotometriche del grado di trasparenza della placca P. Variando la velocità angolare di rotazione, si possono isolare fasci con velocità differenti e studiare così la distribuzione delle velocità degli atomi. Di solito le velocità angolari di rotazione utilizzati negli esperimenti del tipo descritto sono comprese tra 10-50 giri/s.

3. Il dispositivo descritto presenta il seguente inconveniente. Se gli atomi con una data velocità passano attraverso le fessure mentre i dischi ruotano con velocità angolare ω, essi passeranno attraverso queste fessure anche per velocità angolari 2ω, 3ω ecc. Quindi, il dispositivo isola fasci i cui atomi hanno non una velocit à determinata, ma più veloità (multiple). Per eliminare questo inconveniente Miller e Kush (1955) hanno sostituito dischi dentati con un cilindro metallico massiccio lungo la cui superficie laterale sono state incise strette scanalature elicoidali formanti un piccolo angolo α con le generatrici del cilindro. Quando il dispositivo ruota lungo queste scanalature possono passare solo atomi la cui velocità v verifica la condizione $\operatorname{tg} \alpha = \omega R / v$,dove R è il raggio del cilindro.

4. Un differente metodo di studio per misurare la distribuzione delle velocità è stato utilizzato da Zartman il cui dispositivo è rappresentato nella fig. 63. In un forno elettrico viene messo un metallo puro a basso punto di fusione. Nel riscaldamento si producono vapori di metallo che possono uscire attraverso una piccola apertura O. Il dispositivo viene posto sotto vuoto. Essendo l'apertura O molto piccola, la densità dei vapori del metallo nel forno è sufficientemente grande per cui si hanno numerose collisioni tra atomi. Perciò ci si può aspettare che le velocità degli atomi nel forno siano distribuite secondo la legge di Maxwell. All'esterno del forno è mantenuto un vuoto spinto, quindi, gli atomi si muovono praticamente senza

collisioni. Essi passano attraverso le strette fenditure S_1 e S_2 ed arrivano all'interno del cilindro rotante quando S_3 si trova sulla stessa retta di S_1 ed S_2. Se gli atomi si muovessero con velocità infinitamente grande, giungerebbero tutti nello stesso punto A del cilindro, diametralmente opposto alla

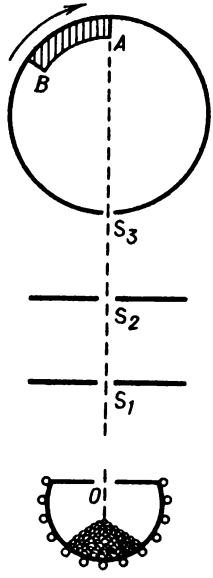

Fig. 63.

fenditura S_3. In realtà per percorrere il diametro del cilindro D un atomo impiega un tempo finito. Il punto d'impatto si sposta sulla superficie interna del cilindro in senso antiorario di una distanza

$$x = \frac{\omega DT}{2} = \frac{D^2\omega}{2v},$$

dove v è la velocità dell'atomo e ω rappresenta la velocità angolare di rotazione del cilindro. Sulla parete interna del cilindro viene fissata una lastra di vetro incurvata AB. Per meglio trattenere gli atomi di metallo, la lastra viene preliminarmente coperta con uno strato sottile dello stesso metallo e sottoposta a fotometria. Poi il cilindro viene messo in rotazione, viene acceso il forno elettrico e si esegue l'esperimento, che dura press'a poco 10 ore. Quindi la lastra AB con l'ulteriore strato di atomi di metallo, viene estratta e di nuovo sottoposta a fotometria. La densità di distribuzione del metallo depositato sulla lastra è determinata dal grado di annerimento della lastra. Vicino al punto A si depositano gli atomi di metallo più rapidi e presso il punto B quelli meno rapidi. Supponendo che le velocità degli atomi nei vapori di metallo all'interno del forno siano distribuite secondo la

legge di Maxwell, si può in anticipo calcolare la densità di distribuzione del metallo esaminato sulla lastra AB.

Negli esperimenti di Eldridge sono stati studiati i fasci di atomi di cadmio, Miller e Kush hanno studiato quelli di potassio e tallio, Lambert quelli di mercurio, e Zartman fasci di bismuto. Tutti questi esperimenti concordano perfettamente con la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell, il che era prevedibile, tenendo conto delle nostre osservazioni alla fine del § 71.

Problema

Nell'esperimento di Stern (si veda fig. 44) sulla superficie del cilindro rotante C si condensano molecole d'argento aventi velocità defferenti. A quali velocità delle molecole che si condensano sulla lastra DD' corrisponde l'annerimento maggiore?

Soluzione. Se il dispositivo è immobile, le molecole si condensano nel punto D, quando tutto il dispositivo ruota, le molecole di velocità v arrivano al punto D'. Lo spostamento lungo l'arco DD' è uguale a $x = C/v$, dove C è la costante del dispositivo. Il numero dN di molecole con velocità comprese tra v e $v + dv$, emesse ogni secondo dalla sorgente A, è proporzionale a $vF(v)dv$. Esprimendo dv in funzione di dx, rappresentiamo quest'espressione sotto forma di $dN = v^3F(v)dx$. Di qui si vede che la densità lineare di distribuzione delle molecole depositate sulla superficie del cilindro, è proporzionale a $v^3F(v)$, cioè $v^5 \exp(-v^2/v_m^2)$. Questa densità è massima per $v = \sqrt{5/2}\, v_m$, dove v_m è la velocità più probabile.

§ 77. *Legge di distribuzione di Boltzmann*

1. In assenza di forze esterne la concentrazione media delle molecole di gas n è la stessa ovunque in condizioni di equilibrio. Ma ciò non si verifica in presenza di campi di forza. Consideriamo, ad esempio, un gas perfetto in un campo di gravità omogeneo. All'equilibrio termico la temperatura T deve essere la stessa in ogni punto del gas, altrimenti sorgerebbero flussi di calore diretti verso i punti a temperatura minore ed il gas non sarebbe più in equilibrio. Per l'equilibrio meccanico è necessario inoltre che la concentrazione delle molecole di gas decresca con l'aumento dell'altezza. Orientiamo l'asse Z lungo la verticale ascendente e cerchiamo di determinare la legge di variazione della concentrazione n in funzione della coordinata z in condizioni d'equilibrio termico e meccanico. Isoliamo mentalmente una colonna verticale di gas $ABCD$ infinitamente corta di altezza dz (fig. 64). L'area di base della colonna sia uguale all'unità. Il peso $nmgdz$ della colonna deve essere equilibrato dalla differenza di pressione $P_1 - P_2 = -\frac{dP}{dz}dz$. Questo porta alla relazione

$$\frac{dP}{dz} = -nmg. \tag{77.1}$$

Sostituendo P con nkT e tenendo conto che la temperatura T è la stessa per tutte le altezze, si ottiene

$$kT\frac{dn}{dz} = -nmg,$$

ovvero

$$kTd\ln n = -mg\,dz.$$

Per la validità di questa relazione non è sostanziale l'ipotesi di omogeneità del campo di gravità, utilizzata per la deduzione. Una relazione analoga può essere ottenuta anche per un campo non omogeneo. A questo scopo è

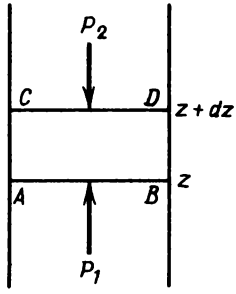

Fig. 64.

sufficiente scrivere la condizione d'equilibrio per una parte di gas che occupa una regione di spazio tanto piccola che il campo $\boldsymbol{g}$ possa essere considerato omogeneo. La condizione d'equilibrio viene preferibilmente scritta in forma vettoriale:

$$kTd\ln n = -m(\boldsymbol{g}\,d\boldsymbol{r}). \tag{77.2}$$

La natura fisica del campo di forze $\boldsymbol{g}$ non è determinante; può trattarsi di un campo di gravità, come di un campo elettrico o non importa quale altro campo. La sola condizione importante è che *questo campo sia costante e conservativo* (*campo che ammette potenziale*). *Nei campi non conservativi l'equilibrio è impossibile*. È facile convincersene integrando rispetto ad un contorno chiuso entrambi i membri della relazione (77.2). Se il campo $\boldsymbol{g}$ non è conservativo, allora almeno per alcuni contorni l'integrale $\oint \boldsymbol{g}\,d\boldsymbol{r}$ sarà diverso da zero. L'integrale a primo membro della (77.2) è invece uguale a zero rispetto a qualsiasi contorno chiuso data l'uniformità della funzione $n(\boldsymbol{r})$. La contraddizione risultante dimostra la nostra affermazione. Si deve notare che l'esistenza del potenziale (conservatività) di un campo di forze è solo una condizione necessaria ma non sufficiente per l'equilibrio di un gas (si veda § 79, punto 1).

Se ε_p è l'energia potenziale di una molecola in un campo di forze, si ha $m(\boldsymbol{g}\,d\boldsymbol{r}) = d\varepsilon_p$, e quindi

$$kT\,d\ln n = -d\varepsilon_p. \tag{77.2a}$$

Sotto questa forma nella relazione (77.2a) non rimane più nessun indizio che permetta di scoprire l'omogeneità e la natura fisica del campo di forze. Integrando, otteniamo

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}. \tag{77.3}$$

Questa importante relazione si chiama *legge di distribuzione di Boltzmann* o semplicemente *distribuzione di Boltzmann.*

Applicando questa legge ad un campo di gravità omogeneo, e sostituendo alla concentrazione n la pressione P del gas, la formula (77.3) diventa

$$P = P_0 e^{-\mu gz/RT}, \tag{77.4}$$

dove μ è il peso molecolare del gas ed R la costante universale dei gas. Questa è la *formula barometrica* con la quale abbiamo avuto a che fare nella meccanica (si veda vol. I, § 92).

2. La deduzione riportata della distribuzione di Boltzmann è puramente *idrostatica*: per ricavarla non abbiamo tenuto conto della struttura molecolare del gas, assimilandolo ad un ambiente continuo. Ciò è possibile solo per gas abbastanza densi in presenza di un grande numero di collisioni. È necessario che il cammino libero medio delle molecole sia piccolo rispetto allo spessore dz dello strato $ABCD$ (fig. 64), che abbiamo considerato nella deduzione della distribuzione di Boltzmann. Solo in questo caso ha senso parlare di pressione esercitata dal gas circostante sullo strato dz. I seguenti ragionamenti confermano l'insufficienza della deduzione idrostatica. Nel nostro ragionamento le quantità n e m, che compaiono nelle formule, non sono indipendenti, ma legate dalla densità, mediante la relazione $\rho = nm$. Se in un campo di gravità si ha una miscela di gas perfetti differenti uniformemente mescolati, secondo la deduzione idrostatica tale miscela uniforme si deve conservare per un tempo infinitamente lungo, ed inoltre la pressione deve essere definita dalla formula barometrica (77.4) nella quale μ deve essere inteso come il peso molecolare medio. Ma questa conclusione contraddice le proprietà dei gas perfetti. *Il comportamento di un gas perfetto contenuto in un certo volume non dipende assolutamente dal fatto se esso è puro o mescolato con altri gas perfetti.* In condizioni di equilibrio termodinamico le concentrazioni dei differenti gas della miscela debbono diminuire in funzione dell'altezza secondo leggi esponenziali i cui esponenti dipendono dal peso molecolare del gas considerato. La concentrazione dei gas leggeri, al crescere dell'altezza, deve diminuire più lentamente di quella dei gas più pesanti. Più grande è l'altezza, più grande diventa la concentrazione relativa dei gas leggeri. In realtà nei limiti della troposfera questo fenomeno non viene osservato. Ma ciò non può riabilitare la deduzione idrostatica poiché tutti i nostri ragionamenti si riferiscono al caso di un'atmosfera in equilibrio termodinamico. Nella troposfera reale hanno invece luogo moti intensi che implicano un intenso rimescolamento dei suoi strati inferiori e superiori.

3. Sono state date dimostrazioni della legge di distribuzione di Boltzmann prive degli inconvenienti della dimostrazione idrostatica: ne riportiamo una fondata sul principio dell'equilibrio dettagliato. Entrambe le dimostrazioni della legge di Maxwell, esposte nei §§ 72 e 74, possono essere estese senza alcuna modifica al caso in cui sia presente un campo di forze conservativo. Perciò si può ritenere che in condizioni d'equilibrio termodinamico le velocità delle molecole del gas in ogni punto dello spazio siano distribuite conformemente alla legge di Maxwell, con la temperatura T uniforme in tutto il gas. L'influenza del campo di forze si manifesta solo nella variazione di concentrazione delle molecole del gas in funzione delle coordinate spaziali. Ciò significa che la concentrazione media dn delle molecole del gas le cui velocità sono contenute nell'elemento di volume $d\omega$ dello spazio delle velocità è data da un'espressione del tipo

$$dn = nf(v)\, d\omega, \tag{77.5}$$

dove la funzione $f(v)$ è definita dalla legge di Maxwell (72.14); la concentrazione n delle molecole dipende solo dalle coordinate: $n = n(r)$. Il nostro compito è dimostrare che questa relazione è definita dalla formula (77.3).

4. Supponiamo prima che il campo di forze in tutto lo spazio abbia la stessa direzione, benché la sua intensità possa variare in questa direzione. Consideriamo due elementi di superficie infinitamente piccoli A_0B_0 ed AB perpendicolari alla direzione del campo. Le rette A_0A, B_0B ecc. che congiungono punti corrispondenti degli elementi di superficie, sono quindi parallele alla direzione del campo. Trascuriamo per il momento le collisioni tra le molecole. Attraverso ogni punto dell'elemento di superficie A_0B_0

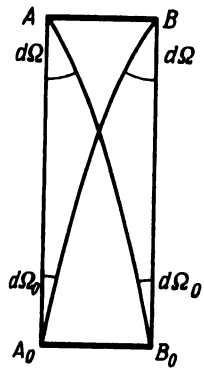

Fig. 65.

tracciamo le traiettorie delle molecole che passano sul contorno delimitante il secondo elemento di superficie AB. (Nella fig. 65 sono tracciate due traiettorie passanti per il punto A_0 e due passanti per il punto B_0.) Le direzioni di queste traiettorie formano con l'elemento di superficie A_0B_0 un angolo solido che indicheremo con $d\Omega_0$. Isoliamo un gruppo di molecole i cui

moduli delle velocità sono compresi tra v_0 e $v_0 + dv_0$, e le cui direzioni (sull'elemento di superficie A_0B_0) sono contenute nell'angolo solido $d\Omega_0$. I punti rappresentativi di queste molecole sono contenute nel volume $MNN'M'$ dello spazio delle velocità uguale a $d\omega_0 = v^2{}_0 d\Omega_0 dv_0$ (fig. 66), mentre nello spazio delle coordinate la loro concentrazione è $dn_0 = n_0 f(v_0) d\Omega_0 v_0^2 dv_0$. È chiaro che se queste molecole attraversano l'elemento di superficie A_0B_0, attraverseranno anche AB. Il numero di molecole del

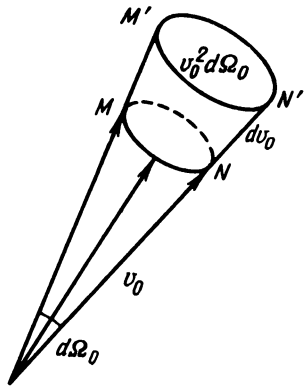

Fig. 66.

gruppo in esame che, provenendo dall'elemento di superficie A_0B_0 attraversano l'elemento di superficie AB, sarà uguale a $dN_0 = dS_0 v_0 dn_0$, dove dS_0 è l'area dell'elemento di superficie A_0B_0. Il numero di molecole che percorrono le stesse traiettorie in direzione opposta e che attraversano l'elemento di superficie A_0B_0, sarà $dN = dSv\, dn$, dove dS è l'area dell'elemento di superficie AB uguale per definizione a dS_0, e $dn = nf(v)d\Omega v^2 dv$. Se il regime è stazionario, il principio dell'equilibrio dettagliato richiede che $dN = dN_0$, cioè

$$v\, dn = v_0\, dn_0. \tag{77.6}$$

Quando il moto delle molecole s'inverte (ascendente-discendente) cambiano la grandezza ed il senso delle loro velocità. In conseguenza di ciò cambia anche la grandezza dell'angolo solido delimitato dalle tangenti alle traiettorie delle molecole del gruppo considerato. Ma, essendo la forza attiva parallela alla direzione di A_0A, la grandezza della velocità perpendicolare a questa stessa direzione resta costante. Varia solo la componente longitudinale della velocità, cioè la velocità parallela ad A_0A. Ne segue direttamente che la variazione dell'angolo solido nel fascio delle molecole è data da

$$d\Omega = \frac{\text{costante}}{v^2}, \tag{77.7}$$

e quindi

$$v^2\, d\Omega = v_0^2\, d\Omega_0. \tag{77.8}$$

Inoltre, secondo la legge di conservazione dell'energia si ha

$$\frac{mv^2}{2} + \varepsilon_p = \frac{mv_0^2}{2}, \tag{77.9}$$

ponendo l'energia potenziale della molecola uguale a zero al livello dell'elemento di superficie A_0B_0. Variando la velocità v a posizioni fisse degli elementi di superficie A_0B_0 ed AB (cioè essendo ε_p costante), otteniamo

$$v\, dv = v_0 dv_0. \tag{77.10}$$

Sostituiamo ora nella (77.6) le espressioni di dn e dn_0. Allora, tenendo conto delle (77.8) e (77.10), troviamo

$$nf(v) = n_0 f(v_0). \tag{77.11}$$

Se come variabile indipendente scegliamo l'energia cinetica della molecola, la (77.11) assume la forma

$$nf(\varepsilon_k) = n_0 f(\varepsilon), \tag{77.12}$$

dove $\varepsilon = 1/2\, mv_0^2$ è l'energia totale della molecola: $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$. Ma secondo la legge di Maxwell (77.12)

$$f(\varepsilon_k) \sim e^{-\varepsilon_k/kT}, \qquad f(\varepsilon) \sim e^{-\varepsilon/kT},$$

e quindi

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}. \tag{77.3a}$$

Ma questa è appunto la legge di distribuzione di Boltzmann. Se introduciamo l'espressione (77.3) nella (77.5), si ottiene

$$dn = n_0 e^{-\varepsilon_{tot}/kT}\, d\omega. \tag{77.13}$$

Quest'espressione dà la concentrazione media dn delle molecole che si trovano in una regione data dello spazio ed i cui punti rappresentativi sono inclusi nell'elemento di volume $d\omega$ dello spazio delle velocità. Vediamo che il valore di dn dipende solo dall'energia totale di una molecola $\varepsilon_{tot} \equiv \varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$. Per sottolineare questa circostanza abbiamo fornito al simbolo ε l'indice « tot » per ricordare che si tratta dell'energia totale di una molecola. La formula (77.13) è detta *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*.

5. Ora dobbiamo eliminare le due restrizioni introdotte nella dimostrazione cinetica della distribuzione di Boltzmann. Innanzitutto, abbiamo supposto che il campo di forze avesse dappertutto la stessa direzione, e cioè fosse parallelo alla traiettoria rettilinea A_0A (si veda fig. 65). È facile eliminare questa restrizione scrivendo la relazione (77.3) in forma differenziale.

Infatti, il campo di forze nei limiti di una porzione infinitamente piccola di gas può essere considerato omogeneo. Per questo campo sono validi i nostri ragionamenti. Ma per una zona infinitamente piccola la formula (77.3) assume la forma

$$d(\ln n) = -\frac{d\varepsilon_p}{kT}.$$

Questa formula è valida per un campo non omogeneo. Pertanto, integrandola, otteniamo di nuovo la formula (77.3), ma in questo caso senza alcuna restrizione.

Secondo, si deve tener conto degli urti delle molecole. Tra dN_0 molecole che hanno attraversato l'elemento di superficie A_0B_0, alcune non raggiungeranno AB a causa delle collisioni con altre molecole. Ma insieme con le collisioni dirette che fanno uscire molecole dal fascio considerato, esistono collisioni di ritorno che introducono nuove molecole nel fascio. Se lo stato è statisticamente equilibrato, il principio dell'equilibrio dettagliato impone che il numero di molecole eliminate dal fascio per urto diretto sia in media uguale al numero di molecole introdotte per collisioni di ritorno. In conseguenza di ciò il numero medio di molecole del tipo considerato che raggiungono l'elemento di superficie AB non è mutato. Lo stesso discorso vale per le molecole che hanno attraversato l'elemento di superficie AB e raggiunto quello A_0B_0. Dunque, le collisioni portano soltanto alla sostituzione di certe molecole con altre, ma non modificano i valori medi di dN_0 e dN di molecole nei fasci. Quindi, in presenza di collisioni, la dimostrazione resta valida.

6. Osserviamo ancora che la distribuzione di Boltzmann è stata ricavata partendo dalla relazione (77.12), ritenendo quindi dimostrata la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell. Si potrebbe seguire il percorso inverso: supponendo dimostrata la legge di distribuzione di Boltzmann, per esempio con il metodo idrostatico, ricavare dalla formula (77.12) la legge di Maxwell. Vediamo che le leggi di distribuzione di Maxwell e di Boltzmann sono strettamente legate e l'esistenza di una implica quella dell'altra. Entrambe le distribuzioni sono dovute alle collisioni tra le molecole. In particolare, nella legge di distribuzione di Boltzmann si manifestano in modo molto spiccato due tendenze opposte. L'azione regolare di un campo di forze (forza di gravità) tende a concentrare tutte le molecole sul fondo del recipiente. Gli urti disordinati che subiscono le molecole si oppongono a questo. Questi urti forniscono energia cinetica alle molecole del gas, permettendo loro di superare la forza di gravità e di salire.

7. Prima di concludere, facciamo un'ultima osservazione. Le molecole dell'atmosfera terrestre quando si muovono verso l'alto devono rallentare mentre quelle che discendono verso la terra aumentano le loro velocità sotto l'azione della forza di gravità. Da ciò è stata tratta la conclusione erronea che a grandi altezze le velocità medie e la temperatura delle molecole

debbano essere più piccole che ai livelli più bassi. Ma questa conclusione paradossale è in contraddizione con la termodinamica. Già Maxwell stesso ha spiegato questo paradosso. Quando si muovono secondo la verticale ascendente, le molecole vengono realmente rallentate, ma proprio per questo le molecole più lente vengono eliminate dal fascio. Invece, discendendo le molecole non solo sono accelerate, ma simultaneamente il fascio acquista molecole lente. Di conseguenza la velocità media di agitazione termica delle molecole resta invariata. Come abbiamo già accennato al punto 3, la forza di gravità modifica solo la concentrazione delle molecole ad altezze differenti, lasciando la temperatura del gas costante. La legge di variazione della concentrazione è dedotta appunto dalla condizione che la temperatura resti la stessa a tutte le altezze. Il seguente paragone, immaginato da H.A. Lorentz (1853-1928) può chiarire la questione. Supponiamo che ci siano due città A e B, in cui al numero di abitanti di una certa età della città A corrisponda un numero doppio di abitanti della stessa età della città B. È chiaro che l'età media degli abitanti in entrambe le città sarà la stessa.

Problemi

1. Un recipiente termoisolato contenente gas perfetto, è sospeso ad un filo in un campo gravitazionale. Sotto l'azione della forza peso la densità del gas sul fondo del recipiente è più grande che nella parte superiore. Il filo viene bruciato ed il recipiente scende in caduta libera. Supponendo che durante la caduta ci sia tempo sufficiente per il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, calcolare la temperatura d'equilibrio del gas.

Soluzione. La temperatura del gas non varia. Nella caduta libera il gas si trova in uno stato d'imponderabilità. Il suo stato iniziale è di non equilibrio, poiché la densità è più piccola nella parte superiore che in quella al fondo del recipiente. Ma l'energia cinetica media delle molecole è dappertutto la stessa. Nel passaggio allo stato d'equilibrio le densità si uguagliano, mentre l'energia cinetica totale del gas, da cui dipende la sua temperatura, resta costante. Questo esperimento è analogo al noto esperimento di Gay-Lussac sull'espansione di un gas nel vuoto (si veda § 19).

2. Calcolare l'energia potenziale media $\langle \varepsilon_p \rangle$ di una molecola dell'atmosfera terrestre considerando quest'ultima isoterma (a temperatura T) ed il campo di gravità omogeneo. Calcolare la capacità termica c del gas in queste condizioni.

Risposta. $\langle \varepsilon_p \rangle = kT$, $c = c_p$.

3. Un recipiente cilindrico ermetico termoisolato di altezza H, riempito di gas, è sospeso in posizione verticale in un campo di gravità omogeneo. La temperatura del gas all'interno del recipiente è ovunque uguale a T. Calcolare l'energia potenziale media $\langle \varepsilon_p \rangle$ di una molecola di gas.

Risposta. $$\langle \varepsilon_p \rangle = \frac{1 - \left(1 + \dfrac{mgH}{kT}\right) e^{-\frac{mgH}{kT}}}{1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}} kT.$$

4. Nel cilindro del problema precedente viene messa una mole di un gas perfetto di peso molecolare μ. Calcolare il calore specifico molare di questo gas, tenendo conto dell'influenza del campo di gravità e supponendo che $\mu gH \ll RT$.

Risposta. $C = C_V + \frac{R}{12}\left(\frac{\mu g H}{RT}\right)^2$.

5. Un cilindro di raggio R e di altezza H riempito con un gas chimicamente omogeneo ruota uniformemente in un campo di gravità omogeneo attorno al suo asse geometrico con velocità angolare ω. Trovare la distribuzione della concentrazione delle molecole del gas all'interno del cilindro se il suo asse è verticale.

Risposta. Il numero di molecole dN le cui coordinate sono comprese tra r e $r + dr$, z e $z + dz$ è uguale a

$$dN = \frac{Ng\left(\frac{m\omega}{kT}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}\right)\left(e^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}} - 1\right)} e^{\frac{m\omega^2r^2}{2kT}} r\,dr \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} dz,$$

dove N è il numero totale di molecole nel recipiente. L'asse Z è orientato secondo la verticale ascendente.

§ 78. *Lavori di Perrin per la determinazione del numero di Avogadro*

1. Nel § 64 abbiamo già menzionato i lavori di Perrin per la determinazione del numero di Avogadro e la verifica sperimentale delle basi della teoria cinetico-molecolare della materia, mediante l'osservazione del moto browniano traslatorio. Perrin ideò anche un altro metodo di misura del numero N che in sostanza utilizza ancora il moto browniano. Questo secondo metodo è basato sulla legge di distribuzione di Boltzmann (77.3). In un campo di gravità questa legge assume la forma

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}. \tag{78.1}$$

Se fosse nota la massa m della molecola, misurando la distribuzione della densità del gas in funzione dell'altezza, si potrebbe, utilizzando la formula (78.1), calcolare la costante k di Boltzmann e quindi anche il numero di Avogadro $N = R/k$. Ma misurare la massa di una molecola non è meno difficile che misurare la costante k. Questa difficoltà può essere superata, notando che il ruolo delle molecole può essere svolto da particelle sufficientemente piccole, ma macroscopiche. Nel campo di gravità queste « macromolecole » gigantesche non possono tutte trovarsi sul fondo del recipiente, ma debbono eseguire un moto browniano e comportarsi come un gas perfetto di peso molecolare molto grande, la cui concentrazione varia con l'altezza, conformemente alla legge di Boltzmann. Le « macromolecole » debbono essere molto grandi per poter misurare sperimentalmente la loro massa. Ma in questo caso la loro concentrazione diminuirà con l'altezza in mo-

do tanto rapido che si otterrà uno stato praticamente indistinguibile da quello in cui tutte le « macromolecole » riposano sul fondo del recipiente. Perrin ha trovato un procedimento che permette di superare anche questa difficoltà. È sufficiente mettere le particelle-macromolecole in un liquido la cui densità sia un po' minore di quella della sostanza delle particelle stesse. Allora il campo di gravità sarà fortemente indebolito dalla spinta d'Archimede e si creerà un'« atmosfera » di macromolecole nella quale la distribuzione della concentrazione in funzione dell'altezza può essere misurata. In uno stato stazionario la concentrazione delle particelle è definita dalla legge di Boltzmann (77.3). Calcolando l'energia potenziale, è necessario tener conto del fatto che l'ascesa di una particella è accompagnata dalla discesa di un uguale volume di liquido. Nel caso considerato l'energia potenziale ε_p di una particella è uguale alla differenza tra l'energia potenziale della particella nel campo di gravità mgz e l'energia potenziale $m_l gz$ del liquido spostato dalla particella, cioè $\varepsilon_p = (m - m_l)gz$, dove m è la massa della particella ed m_l la massa del liquido che essa sposta. Dunque, si ottiene

$$n = n_0 e^{-\frac{(m - m_l)gz}{kT}} . \tag{78.2}$$

Se n_1 e n_2 sono le concentrazioni delle particelle misurate alle altezze z_1 e z_2, si ottiene mediante questa formula

$$k = \frac{(m - m_l)(z_2 - z_1)g}{T \ln(n_1/n_2)} . \tag{78.3}$$

2. Una delle principali difficoltà sperimentali consisteva nell'ottenere particelle in sospensione delle stesse dimensioni e forma. Perrin utilizzava particelle di gommalacca e di mastice. Triturando la gommalacca nell'acqua, Perrin otteneva un'emulsione di colore giallo vivo nella quale, osservando al microscopio, si potevano distinguere numerose particelle sferiche. Al posto del trattamento meccanico Perrin scioglieva anche la gommalacca o il mastice con alcool. Diluendo questa soluzione con una grande quantità d'acqua si otteneva un'emulsione di particelle sferiche dello stesso tipo ottenuto con il trattamento meccanico. Per selezionare particelle perfettamente calibrate Perrin sottoponeva le sospensioni acquose a centrifugazioni successive ed otteneva così emulsioni omogenee costituite di particelle sferiche di circa 1 μ di raggio. Dopo aver lavorato 1 kg di gommalacca, Perrin ha ottenuto, dopo qualche mese di lavoro, una emulsione contenente alcuni decigrammi di grani delle dimensioni richieste. Con l'emulsione così preparata sono stati effettuati gli esperimenti qui descritti, nonché gli esperimenti sul moto browniano dei quali abbiamo parlato nel § 64.

3. Lo studio sperimentale delle emulsioni impone la misura di differenze minime di altezza, dell'ordine di qualche centesimo di millimetro. Perciò la distribuzione della concentrazione delle particelle a differenti altezze è

stata studiata mediante il microscopio. Al portaoggetti di un microscopio (fig. 67) è stato incollato un vetro sottile con un largo incavo. In questo modo si otteneva un piccolo bagno piatto (catinella di Zeiss) la cui altezza era pressappoco 0,1mm. Al centro del bagno si metteva una goccia d'emulsione che veniva subito appiattita con una lamina di vetro. Per eliminare l'evaporazione i bordi della lamina venivano coperti di paraffina o di verni-

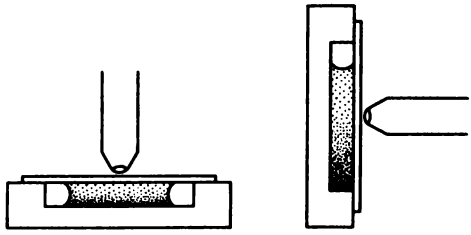

Fig. 67.

ce. In questo modo il preparato poteva essere osservato per giorni e persino settimane. Sono possibili due procedure d'osservazione: 1) il preparato viene messo in posizione verticale ed il misroscopio in posizione orizzontale; 2) microscopio in posizione verticale e il preparato in posizione orizzontale. Perrin ha utilizzato entrambi i metodi, ma tutte le misure quantitative sono state eseguite con il secondo procedimento. Il microscopio aveva un obiettivo di ingrandimento molto forte ma piccola distanza focale, cosicché si potevano simultaneamente vedere solo particelle che si trovavano in uno strato orizzontale molto sottile con uno spessore dell'ordine di un micron. Le particelle sono sempre animate da un intenso moto browniano. Regolando il microscopio su un certo strato orizzontale dell'emulsione, si potevano contare le particelle comprese in questo strato. Poi il microscopio veniva regolato su un altro strato e nuovamente si contavano le particelle browniane visibili. In questo modo si poteva determinare il rapporto delle concentrazioni n_1/n_2 a differenti livelli dell'emulsione. La differenza dei livelli era misurata per mezzo della vite micrometrica del microscopio.

4. La massa m di una particella e la massa m_1 dell'acqua spostata da questa particella sono state calcolate dalle dimensioni della particella e dalla densità della gommalacca (mastice). Non si potevano determinare le dimensioni delle particelle per osservazione diretta al microscopio, poiché i diametri delle particelle erano comparabili o inferiori alla lunghezza d'onda della luce usata. In queste condizioni le dimensioni dell'immagine vengono notevolmente ingrandite per effetto della diffrazione. Ma l'influenza di questa sorgente d'errore è notevolmente ridotta se si misura la lunghezza di una fila composta di un numero dato e sufficientemente grande di particelle in contatto le une con le altre. Per fare questo Perrin disponeva sul piano portaoggetti del microscopio una goccia di un'emulsione fortemente

diluita senza coprirla. Quando l'evaporazione dell'acqua era quasi terminata, le particelle si riunivano sotto l'azione delle forze di tensione superficiale e si raggruppavano in alcuni punti in file abbastanza regolari, come si può vedere dalla fig. 68, presa dai lavori di Perrin. Dopo aver contato il numero di particelle in una fila rettilinea o su un'area data, è facile calcolare il diametro di una singola particella. Mediante questo procedimento Perrin

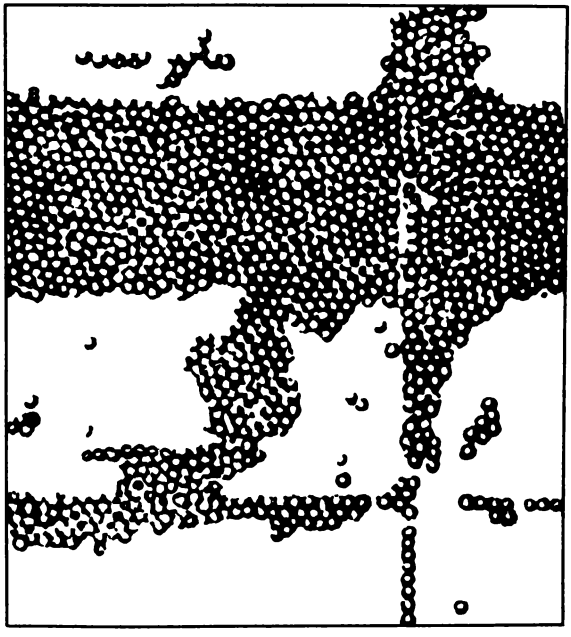

Fig. 68.

ha trovato che in una delle sue migliori emulsioni il diametro di una particella era uguale a circa 0,37 μ. Oltre a questo procedimento di misura del diametro delle particelle, Perrin ne ha utilizzato altri due, che non descriviamo qui. Tutti questi procedimenti hanno dato risultati concordanti.

5. Tutte le grandezze che compaiono al secondo membro della formula (78.3) possono essere misurate sperimentalmente. Si può quindi calcolare la costante di Boltzmann k ed il numero di Avogadro N. I risultati ottenuti da Perrin erano in buon accordo con quelli di altri esperimenti per la determinazione delle stesse costanti. Gli esperimenti di Perrin descritti così come le sue ricerche sperimentali sul moto browniano, sono caratterizzati dalla semplicità delle loro concezioni. Ma la loro realizzazione sperimentale ha richiesto un lavoro enorme ed una tecnica sperimentale eccezionale. Questi esperimenti, divenuti ormai classici, sono stati realizzati negli anni 1908-1911 ed hanno contribuito molto all'affermazione delle concezioni atomistiche.

§ 79. *Distribuzione di Boltzmann ed atmosfera dei pianeti*

1. Applichiamo la legge di distribuzione di Boltzmann ad un pianeta isolato che possieda un'atmosfera di gas. Supporremo quest'ultima isoterma costituita inoltre da molecole identiche. Quest'ultima ipotesi non priva i nostri ragionamenti di generalità poiché ogni gas (se viene considerato perfetto) che entra nella composizione dell'atmosfera si comporta indipendentemente dagli altri. Ammettiamo che la massa dell'atmosfera sia trascurabile rispetto alla massa del pianeta. Allora l'energia potenziale di una molecola, nel campo gravitazionale del pianeta, sarà uguale a $-GMm/r$. La concentrazione n delle molecole a distanza r dal centro del pianeta, secondo la legge di Boltzmann (77.3), è data da

$$n = n_0 e^{\frac{GMm}{kTr}} , \tag{79.1}$$

dove M è la massa del pianeta e G la costante gravitazionale. Se la formula (79.1) fosse applicabile a qualsiasi distanza dal pianeta, risulterebbe che a distanza infinita la concentrazione n sarebbe finita: $n = n_0$. Ma ciò è impossibile poiché il numero totale di molecole dell'atmosfera del pianeta è finito ed il volume dello spazio che lo circonda è infinitamente grande. L'equilibrio è possibile solo per $n_0 = 0$, cioè nell'assenza totale di atmosfera.

2. L'impossibilità dello stato di equilibrio dell'atmosfera di un pianeta è dovuta al fatto che all'infinito l'energia potenziale di una molecola nel campo gravitazionale del pianeta è finita. Ponendo quest'energia uguale a zero, si può concludere che una molecola, in assenza di collisioni, dovrebbe eseguire un moto *infinito*, poiché le molecole avrebbero energia totale positiva (si veda vol. I, § 57). Le molecole di questo genere (ve ne sono sempre a causa delle collisioni) non possono essere trattenute dal campo gravitazionale del pianeta. Pertanto non si può applicare a tutta l'atmosfera di un pianeta la formula di Boltzmann (77.3), poiché la sua deduzione supponeva che il gas fosse in equilibrio termodinamico. Supponiamo che in un certo istante la velocità delle molecole sia distribuita nell'atmosfera secondo la legge di Maxwell. Se da quest'istante le molecole cessassero di urtarsi, eseguendo solo collisioni elastiche con la superficie del pianeta, tutte le molecole dotate di velocità superiore alla seconda velocità cosmica (si veda vol. I, § 61), lascerebbero il pianeta per sempre. Nell'atmosfera rimarrebbero solo molecole la cui velocità è inferiore alla seconda velocità cosmica. Queste molecole eseguirebbero moti finiti attorno al pianeta e le loro velocità sarebbero distribuite secondo la legge di Maxwell. Per sistemi finiti è possibile l'equilibrio termodinamico, che corrisponde ad una distribuzione di

Boltzmann se le velocità delle molecole seguono la legge di Maxwell. Infatti, a questo caso si può applicare integralmente il ragionamento esposto nel § 77 (punti 4, 5). Per realizzare questa distribuzione in un campo gravitazionale $\sim 1/r^2$ è necessario disporre di un numero infinito di molecole ed essa si stabilisce in un tempo infinitamente lungo. Se si scelgono, tra tutte le molecole che compiono un moto finito, quelle ad energia totale ε, tale che valga la disuguaglianza $\varepsilon < \varepsilon_0 < 0$, allora, quale che sia il valore di ε_0, si ottiene in un tempo finito la distribuzione di Boltzmann a numero finito di particelle.

3. Per un pianeta di massa sufficientemente grande la parte di molecole dotate di velocità superiori alla seconda velocità cosmica è trascurabile. La seconda velocità cosmica, nel problema della diffusione dell'atmosfera, è detta *velocità di fuga delle molecole*, e le molecole che possiedono velocità superiori a questa sono dette *molecole fuggenti*. La velocità di fuga varia in funzione della distanza di una molecola dal centro del pianeta. Poiché la parte di molecole fuggenti è trascurabile, la distribuzione delle particelle nell'atmosfera è in condizioni di *quasi-equilibrio* ; se la temperatura è costante può essere descritta come segue. La maggior parte delle molecole è distribuita nello spazio secondo la legge di Boltzmann. A questa distribuzione viene a sovrapporsi il flusso delle molecole fuggenti. Vicino al pianeta la concentrazione relativa di queste molecole è trascurabile, ma a misura che ci si allontana dal pianeta questa concentrazione aumenta. All'infinito tutte le molecole sono fuggenti. Il flusso di molecole fuggenti è continuamente accresciuto da molecole che hanno subito urti. Ciò porta a concludere che il pianeta deve perdere tutta l'atmosfera. Ma perché la Terra, la Venere e altri pianeti del sistema solare possiedono un'atmosfera? Questo è dovuto al fatto che il tempo τ, detto *tempo di dispersione dell'atmosfera*, è molto grande. Cerchiamo di valutare questo tempo di fuga.

4. Un calcolo esatto del tempo di dispersione di un'atmosfera reale richiederebbe la conoscenza esatta dei parametri degli *strati superiori dell'atmosfera* e dei processi che hanno luogo in questi strati. Infatti, la fuga delle atmosfere dei pianeti dipende direttamente dalle condizioni e dai processi che avvengono negli strati superiori. Un calcolo esatto è però attualmente impossibile persino utilizzando i dati sugli strati superiori dell'atmosfera terrestre, forniti da razzi e satelliti artificiali. Tuttavia la stima del tempo di fuga di un'atmosfera isoterma e ideale può fornire dei risultati numerici che si pensa non debbano differire per più di un ordine di grandezza dal tempo di fuga reale. Questa stima è utile per avere un'idea dell'ordine di grandezza di questo tempo e, contemporaneamente, costituisce un esempio interessante d'applicazione della teoria cinetica dei gas.

Descriviamo attorno al pianeta una sfera σ concentrica. Il raggio r_σ di questa sfera sia sufficientemente grande da poter trascurare completamente le collisioni tra molecole all'esterno di questa sfera; all'interno si dovrà invece tener conto di tutte le collisioni. Supponiamo che alla superficie del-

la sfera σ tutte le molecole segnano la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Quest'ipotesi è ragionevolmente valida per le molecole che eseguono moti finiti, ma per le molecole fuggenti essa è solo un'approssimazione. Introduciamo due velocità di fuga: una v_0 sulla superficie del pianeta ed un'altra v_σ sulla superficie della sfera σ. Se r_0 è il raggio del pianeta e g_0 e $g_\sigma = g_0 r_0^2/r_\sigma^2$ sono le accelerazioni della forza di gravità sulla superficie del pianeta e sulla superficie della sfera σ, si avrà

$$v_0 = \sqrt{2g_0 r_0} \tag{79.2}$$

e

$$v_\sigma = \sqrt{2g_\sigma r_\sigma} = r_0 \sqrt{\frac{2g_0}{r_\sigma}}\,. \tag{79.3}$$

Per la Terra $v_0 = 11{,}2$ km/s (si veda vol. I, § 61). Le velocità v_0 e v_σ sono collegate tra loro dall'equazione dell'energia

$$\tfrac{1}{2} m v_0^2 = \tfrac{1}{2} m v_\sigma^2 + \varepsilon_p\,, \tag{79.4}$$

dove ε_p è la differenza di energia potenziale tra la superficie della sfera σ e la superficie del pianeta.

Per facilitare i calcoli ulteriori conviene usare come unità di velocità la velocità più probabile v_m definita dalla relazione (73.5). La velocità $x = v/v_m$ misurata in queste unità sarà quindi senza dimensioni. In particolare, le velocità di fuga sulla superficie del pianeta e sulla superficie della sfera σ diventano $x_0 = v^0/v_m$ e $x_\sigma = v_\sigma/v_m$. Tenendo conto delle (79.2) e (79.3), queste due velocità sono collegate tra loro dalla relazione

$$x_\sigma^2 = \frac{r_0}{r_\sigma}\, x_0^2. \tag{79.5}$$

In grandezze senza dimensione la relazione (79.4) si scrive

$$\frac{\varepsilon_p}{kT} = x_0^2 - x_\sigma^2. \tag{79.6}$$

Tenendo conto della relazione (79.6), dalla legge di distribuzione di Boltzmann (77.3) si ottiene

$$n_\sigma e^{-x_\sigma^2} = n_0 e^{-x_0^2}, \tag{79.7}$$

dove n_σ è la concentrazione delle molecole sulla superficie della sfera σ. Utilizzando le velocità senza dimensioni, la distribuzione di Maxwell assume la forma

$$dn = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\, x^2 e^{-x^2}\, dx. \tag{79.8}$$

La concentrazione delle molecole fuggenti sulla superficie della sfera σ è uguale a

$$\Delta n = \frac{n_\sigma}{\sqrt{\pi}} J, \tag{79.9}$$

dove J indica l'integrale

$$J = \int_{x_\sigma}^{\infty} x^2 e^{-x^2}\, dx. \tag{79.10}$$

La velocità media di queste molecole sarà uguale a

$$c \equiv \langle x \rangle_{x > x_\sigma} = \frac{1}{J} \int_{x_\sigma}^{\infty} x^3 e^{-x^2}\, dx.$$

Integrando quest'espressione per parti, si ottiene

$$c = \frac{1}{2J} (x_\sigma^2 + 1) e^{-x_0^2}. \tag{79.11}$$

Calcoliamo il flusso medio Z delle molecole fuggenti all'esterno dalla sfera σ. Dato che la distribuzione delle velocità delle molecole è isotropa, si può utilizzare la formula (75.5). La velocità media delle molecole considerate, espressa in unità di misura usuali, è uguale a cv_m, e perciò dalla (75.5) si ha $Z = 1/4 Scv_m \Delta n$, dove $S = 4\pi r_\sigma^2$ è la superficie della sfera σ. Sostituendo le espressioni (79.9) e (79.11) ed utilizzando le formule (79.5) e (79.7), otteniamo

$$Z = 2\sqrt{\pi} \left(\frac{r_0}{r_\sigma} x_0^2 + 1 \right) n_0 r_\sigma^2 v_m e^{-x_0^2}. \tag{79.12}$$

Quest'espressione fornisce il numero di molecole che l'atmosfera perde in un'unità di tempo. Essa può anche essere rappresentata nella forma

$$Z = -\frac{dN}{dt}, \tag{79.13}$$

dove N è il numero totale di molecole nell'atmosfera.

La concentrazione n_0 può essere espressa in funzione di N. Una parte preponderante della massa dell'atmosfera è concentrata in un sottile strato adiacente alla superficie del pianeta. Nei limiti di questo strato si può trascurare la curvatura della superficie del pianeta e la variazione dell'accelerazione di gravità g con l'altezza, cioè porre $g = g_0$. Allora la distribuzione

di Boltzmann (77.3) si trasforma nella formula barometrica e si ottiene

$$N = 4\pi r_0^2 n_0 \int_0^\infty e^{-\frac{mg_0 z}{kT}} dz = 4\pi r_0^2 n_0 \frac{kT}{mg_0}.$$

Da qui si deduce la concentrazione n_0. Sostituendola nell'espressione (79.12) utilizziamo l'equazione (79.13), riscrivendola nella forma

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}, \tag{79.14}$$

dove abbiamo introdotto la notazione

$$\tau = \frac{2\sqrt{\pi}\, r_0^2 kT}{mg_0 r_\sigma^2 v_m \left(\frac{r_0}{r_\sigma} x_0^2 + 1\right)} e^{x_0^2}. \tag{79.15}$$

Integrando l'equazione (79.14), otteniamo

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{79.16}$$

Da questa formula si vede che la costante τ rappresenta il tempo che deve trascorrere perché il numero di molecole nell'atmosfera diminuisca di e volte. Perciò τ può caratterizzare il tempo durante il quale il pianeta può conservare la propria atmosfera.

5. La formula (79.15) non risolve ancora il problema poiché in essa compare il raggio r_σ che non abbiamo ancora determinato. Vediamo il caso limite, la cui soluzione è più evidente, che si presenta quando l'atmosfera del pianeta è evanescente (*infinitamente rarefatta*). In quest'atmosfera non si verificano collisioni tra molecole e le distribuzioni spaziale e di velocità sono determinate dagli urti delle molecole con la superficie del pianeta. Nel caso considerato è necessario porre $r_\sigma = r_0$. Utilizzando inoltre le relazioni $v_m^2 = \frac{2kT}{m}$ e $x_0 v_m = v_0 = \sqrt{2r_0 g_0}$ otterremo

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi r_0}{g_0}} \frac{e^{x_0^2}}{x_0(x_0^2 + 1)}, \tag{79.17}$$

o

$$\tau = \sqrt{\frac{3}{2G\rho}} \frac{e^{x_0^2}}{x_0(x_0^2 + 1)}, \tag{79.18}$$

dove ρ è la densità media del pianeta. È evidente che il valore di τ dato da queste formule ha il significato del *tempo di dispersione di un'atmosfera infinitamente rarefatta.*

6. Non resta ora che determinare il raggio r_σ, quando l'atmosfera non sia evanescente. A questo scopo è necessario fissare il valore di una lunghezza l, tale che per $r > l$ una molecola possa essere considerata estranea all'atmosfera del pianeta. Allora il raggio r_σ sarà definito dalla condizione $\lambda = l$, dove λ è la lunghezza del cammino libero medio delle molecole per $r = r_\sigma$. In particolare, l'atmosfera può essere considerata infinitamente rarefatta nel caso in cui la condizione $\lambda \geqslant l$ è verificata già per $r = r_0$.

Per un pianeta isolato è impossibile fissare a priori (cioè senza una soluzione esatta) una lunghezza che possa svolgere il ruolo di l. L'unico parametro avente dimensione di una lunghezza è il raggio r_0 del pianeta, ma esso non ha niente a che fare con la dispersione dell'atmosfera. Un pianeta isolato tuttavia è un'astrazione. Tutti i pianeti reali ruotano attorno al Sole, e poiché, come vedremo nel seguito, la quantità r_σ che compare nella formula (79.15) è poco sensibile al valore di l, si può scegliere questa lunghezza uguale al raggio dell'orbita del pianeta. Per giustificare questa scelta osserviamo che, nel sistema di riferimento legato al pianeta, la molecola è soggetta all'azione della forza d'attrazione gravitazionale F_{pianeta}, della forza d'attrazione del Sole F_S e della forza d'inerzia F_i risultante dal moto accelerato del centro del pianeta verso il Sole (la rotazione assiale del pianeta può essere trascurata perché essa non gioca nessun ruolo di principio). Come è stato dettagliatamente esposto nel primo volume (§§ 65, 69), la forza F_S è esattamente compensata dalla forza d'inerzia F_i, a condizione di trascurare le disomogeneità del campo di gravità del Sole. Tenendo conto delle disomogeneità, la compensazione non sarà completa determinando il sorgere dei moti nell'atmosfera planetaria. A distanze dell'ordine del raggio dell'orbita planetaria non esiste compensazione, perché la forza F_{pianeta} diventa minore della risultante F_S e F_i. Se una molecola è arrivata tanto lontano, si può ritenere che essa non ritornerà nell'atmosfera del pianeta.

7. Dunque, abbiamo scelto come l una lunghezza dell'ordine del raggio dell'orbita planetaria. Per fare un esempio concreto, nel caso della Terra, $l = 10^8$ km. Mediante la formula (79.1) calcoliamo per vari gas i valori del

Tavola 7

Gas	Peso molecolare	r_σ, km	Altezza sopra la superficie terrestre, $h = r_\sigma - r_0$, km
N_2	28	$6{,}78 \cdot 10^3$	400
He	4	$1{,}09 \cdot 10^4$	4500
H_2	2	$3{,}72 \cdot 10^4$	28 800

raggio r_σ, per il quale $\lambda = 10^8$ km. Eseguiamo il calcolo ammettendo che sulla superficie terrestre la pressione atmosferica sia normale (la lunghezza media del cammino libero medio è $\lambda \sim 10^{-5}$ cm per tutti i gas). Ponendo $r_0 = 6375$ km, $T = 300$ K, otteniamo la tabella 7.

Questa tabella mostra che se l'atmosfera fosse composta solo da gas pesanti (più pesanti dell'idrogeno), la sfera σ coinciderebbe praticamente con la superficie della Terra. In questo caso sarebbe necessario utilizzare la formula (79.18) per un'atmosfera infinitamente rarefatta. Per l'idrogeno il raggio r_σ supera notevolmente il raggio r_0 della Terra. Nel caso di un'atmosfera complessa costituita da una miscela di gas differenti, il valore di r_σ è determinato dal gas più leggero (tenendo ovviamente conto della sua percentuale nell'atmosfera). Ad esempio, se per l'atmosfera terrestre ammettiamo che il contenuto in idrogeno sia uguale a 10^{-6} parti rispetto al numero totale di molecole dell'atmosfera (valore circa due volte più grande del valore reale), otterremmo $r_\sigma = 1{,}4 \cdot 10^4$ km. In tutti questi casi si può ancora utilizzare la formula per un'atmosfera evanescente poiché la quantità x_0^2 è molto grande, e nella formula (79.15) si può quindi trascurare l'unità rispetto a $\frac{r_0}{r_\sigma} x_0^2$. In questa approssimazione

$$\frac{\tau_0}{\tau_\sigma} = \frac{r_\sigma}{r_0}, \tag{79.19}$$

dove τ_0 e τ_σ indicano i tempi di dispersione calcolati in base alla formula per un'atmosfera evanescente e secondo la formula (79.15), rispettivamente. Vediamo che la formula (79.19) fornisce un valore del tempo di dispersione solo di alcune volte maggiore di quello dato dalla (79.15). Perciò gli ulteriori calcoli numerici saranno eseguiti con l'aiuto della formula (79.18).

8. Tuttavia, con l'aiuto della formula (79.18) non è facile stimare il tempo di dispersione dell'atmosfera, in quanto essa è fortemente sensibile al valore della temperatura T dell'atmosfera, la cui influenza si manifesta soprattutto tramite il fattore esponenziale $e^{x_0^2}$. Poiché la temperatura varia con l'altezza ed inoltre subisce variazioni frequenti ed irregolari, è impossibile determinare, con precisione sufficiente, il valore di T che deve essere sostituito nella formula. Utilizziamo perciò la formula (79.18) per la soluzione del problema inverso: conoscendo il tempo di dispersione τ, calcoliamo x_0^2 e la temperatura alla quale l'atmosfera terrestre si disperde nello spazio circostante nel tempo τ. L'età della Terra è $\sim 4 \cdot 10^9$ anni $\approx 4 \times \times 10^9 \cdot 3{,}156 \cdot 10^7$ s. Eseguiamo i calcoli con due valori diversi: $\tau = 10^{10}$ anni e $\tau = 10^8$ anni. Per la Terra $\rho = 5{,}517$ g/cm^3. Sostituendo questo valore nella formula (79.18) e passando ai logaritmi, arriviamo all'equazione

$$0{,}4343 x_0^2 = 14{,}19 + \log x_0 + \log(x_0^2 + 1), \tag{79.20}$$

dove 0,4343 è il fattore di conversione dai logaritmi neperiani in quelli decimali. La radice dell'equazione (79.20) può essere calcolata mediante il metodo delle approssimazioni successive.

Approssimazione zero. Nel secondo membro dell'equazione trascuriamo i termini logaritmici, ottenendo $x_0^2 = 32{,}68$.

Prima approssimazione. Nel secondo membro sostituiamo il valore di x_0 ottenuto con l'approssimazione zero, il che ci dà $x_0^2 = 37{,}92$. Procedendo allo stesso modo anche nelle approssimazioni successive, otteniamo:

seconda approssimazione: $x_0^2 = 38{,}15$,

terza approssimazione: $x_0^2 = 38{,}15$.

La seconda approssimazione assicura una precisione fino a due cifre decimali, il che è sufficiente per una stima.

Dunque, per $\tau = 10^{10}$ anni $x_0^2 = 38{,}15$. Calcoli analoghi per $\tau = 10^8$ anni danno $x_0^2 = 33{,}34$. La temperatura T può essere calcolata con la formula

$$x_0^2 = \frac{2R_0 g_0}{v_m^2} = \frac{R_0 g_0}{kT},$$

ovvero

$$T = \frac{R_0 g_0 m}{k x_0^2}. \qquad (79.21)$$

9. I risultati dei calcoli riportati nella tavola 8 mostrano che il tempo τ è molto sensibile alle variazioni di temperatura T. Se T varia dal 12 al 15%, τ

Tavola 8

Pianeti		x_0^2	Temperatura T, K				
			H_2	He	H_2O	N_2	O_2
Terra	$\tau = 10^{10}$ anni	38,15	396	792	3560	5540	6340
	$\tau = 10^8$ anni	33,34	454	908	4090	6360	7260
Luna	$\tau = 10^{10}$ anni	37,99	18	36	162	252	288
	$\tau = 10^8$ anni	33,11	20,6	41,2	185	288	330
Marte	$\tau = 10^{10}$ anni	37,97	81	162	729	1130	1300
	$\tau = 10^8$ anni	33,17	93	186	837	1300	1490
Venere	$\tau = 10^{10}$ anni	38,11	335	670	3010	4690	5360
	$\tau = 10^8$ anni	33,31	384	768	3460	5380	6140
Giove	$\tau = 10^{10}$ anni	37,42	12 000	24 000	108 000	168 000	192 000
	$\tau = 10^8$ anni	32,61	13 800	27 600	124 000	193 000	221 000

varia di due ordini di grandezza. Ne segue che la dispersione dell'atmosfera deve fortemente crescere per variazioni locali e irregolari di temperatura. La dispersione crescerà fortemente anche per la dissociazione delle molecole bi- e poliatomiche sotto l'azione dell'irradiazione del Sole. Dalla tabella

8 si vede che il campo gravitazionale della Terra trattiene sicuramente tutti i gas dell'atmosfera terrestre esclusi l'idrogeno e l'elio. La formula (79.21) spiega perché la Luna è praticamente priva d'atmosfera, mentre il potente campo gravitazionale di Giove non permette la dissipazione nemmeno al gas più leggero, idrogeno molecolare ed atomico se non in tempi molto lunghi. Si comprende anche perché la Luna sia priva d'atmosfera, mentre su Titano, il sesto satellite di Saturno, è stata scoperta un'atmosfera di metano (CH_4), e, forse, d'ammoniaca (NH_3), benché le velocità di fuga su entrambi i satelliti siano quasi le stesse (2,4 km/s sulla Luna e 2,6 km/s su Titano). Questo risultato dipende dalla temperatura della superficie di Titano (compresa tra 70 e 120 K), molto più bassa di quella della superficie della Luna. A tale temperatura solo i gas più leggeri, idrogeno ed elio, possiedono velocità termiche sufficienti perché le loro molecole si disperdano rapidamente nello spazio circostante.

Tra i pianeti del sistema solare le condizioni meno favorevoli per trattenere l'atmosfera esistono su Mercurio. La velocità di fuga dalla superficie del pianeta è solo 3,8 km/s. La temperatura, molto alta sulla superficie illuminata del pianeta, contribuisce alla perdita dell'atmosfera, per cui da Mercurio possono sfuggire persino le molecole dei gas pesanti. Infine ci si deve aspettare, che la pressione di radiazione elettromagnetica e corpuscolare emessa dal Sole sia in grado di « soffiare via » l'atmosfera di Mercurio, se quest'ultima esistesse.

§ 80. *Entropia e probabilità*

1. Secondo la termodinamica fenomenologica tutte le trasformazioni in un sistema chiuso evolvono nella direzione di un aumento dell'entropia. Alla fine, il sistema raggiunge uno stato di equilibrio in cui l'entropia presenta un massimo, e tutte le trasformazioni del sistema s'arrestano. Questa

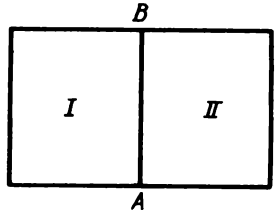

Fig. 69.

conclusione, presa alla lettera, è in contraddizione con le concezioni fondamentali della teoria cinetica. Consideriamo, ad esempio, un recipiente chiuso diviso da una parete AB in due scomparti uguali I e II (fig. 69). Supponiamo che inizialmente nello scomparto I si trovino N molecole di un gas

perfetto, e nello scomparto *II* non ve ne sia nemmeno una. All'istante $t = 0$ togliamo istantaneamente la parete AB. Il gas comincerà ad espandere e le molecole passeranno dallo scomparto *I* in quello *II*. Dopo un certo tempo apparirà un flusso inverso, dallo scomparto *II* a quello *I*, dopo di che si stabilirà uno scambio continuo di molecole tra le due parti del recipiente. Quando il numero di molecole N_1 e N_2 in entrambi gli scomparti ed i loro flussi di andata e ritorno si uguaglieranno, diciamo che il sistema si trova in uno stato d'equilibrio. Ma quest'equilibrio sarà dinamico e non statico. In condizioni di equilibrio dinamico l'uguaglianza $N_1 = N_2 = N/2$ non si è quasi mai verificata. L'uguaglianza non si riferisce ai valori istantanei di N_1 e N_2, ma ai loro *valori medi* su un lungo intervallo di tempo: $\bar{N}_1 = \bar{N}_2 = N/2$. *Gli scarti spontanei dei numeri* N_1 e N_2, *come di qualsiasi altra grandezza fisica, dai loro valori medi, variazioni dovute all'agitazione termica, sono detti fluttuazioni*. Il moto browniano e la distribuzione statisticamente equilibrata delle particelle browniane secondo l'altezza, descritta con la formula barometrica (78.2), appartengono alla classe dei fenomeni di fluttuazione, poiché dipendono dagli scarti rispetto all'equilibrio statistico. Nel nostro esempio è possibile ipotizzare una fluttuazione tale che le molecole del gas, prima distribuite in tutto il recipiente, si riuniscono spontaneamente in uno degli scompartimenti identici *I* o *II*. Per assicurarci che ciò è possibile, supponiamo che le molecole del gas siano punti materiali e le pareti del recipiente siano assolutamente lisce. Se ad un dato istante t invertiamo le velocità di tutte le molecole, le molecole cominceranno a muoversi in senso opposto ripercorrendo esattamente le stesse posizioni per le quali erano passate prima. Ne segue che, se all'istante 0 tutte le molecole si trovavano nello scomparto *I* del recipiente, esse si riuniranno nello stesso scomparto all'istante $2t$. Ci si può domandare perché queste trasformazioni non si osservano mai. La risposta fornita dalla teoria cinetica, afferma che queste trasformazioni sono in linea di principio possibili, ma sono poco probabili quando il numero N di molecole diventa grande.

2. Calcoliamo la probabilità di queste trasformazioni. Supponiamo che il recipiente contenga una sola molecola. Allora, se non ci sono campi di forza esterni, la molecola può, con la stessa probabilità, trovarsi tanto nello scomparto *I*, che in quello *II*: $P_I = P_{II} = 1/2$. Introduciamo nel recipiente una seconda molecola. Dato che le molecole di un gas perfetto non interagiscono tra loro, la loro presenza in una o nell'altra parte del recipiente costituiscono eventi indipendenti. La probabilità che entrambe le molecole si trovino nella parte *I* può essere calcolata con il teorema di moltiplicazione delle probabilità e sarà uguale a $P_I = 1/2 \cdot 1/2 = 1/4$. Se il recipiente contiene N molecole, gli stessi ragionamenti mostrano che la probabilità di trovarle tutte nello scomparto *I*, è uguale a $P_I = (1/2)^N$. Per $N = 10$ otteniamo $P_I = (1/2)^{10} = 1/1024 \approx 0{,}001$. Se durante un lungo periodo di tempo (al limite, un tempo infinitamente lungo) fotografiamo la distribuzione delle molecole nel recipiente a intervalli di tempo regolari, su

ogni serie di 1000 foto si troverà in media una foto sulla quale saranno fissate tutte le 10 molecole nello scomparto *I* del recipiente. Lo stesso si può anche dire dello scomparto *II*. Per il teorema d'addizione delle probabilità si ottengono in media 2 foto per ogni mille rappresentanti tutte le molecole riunite nella stessa parte del recipiente (non importa quale). Tutto ciò non è solo possibile in linea di principio, ma è in realtà accessibile all'osservazione. Ma per $N = 100$ si ottiene $P_I = (1/2)^{100} \approx 10^{-30}$, e praticamente non c'è nessuna probabilità di osservare la corrispondente fluttuazione. Per $N = 10^{20}$ la probabilità P_I assume un valore fantasticamente piccolo $P_I = (1/2)^{10^{20}} \approx 10^{-3 \cdot 10^{19}}$. Una probabilità di questo genere ed i corrispondenti eventi possono essere completamente trascurati.

Generalizziamo i risultati ottenuti, perché nel seguito avremo spesso necessità di usarli. Sia V_0 il volume di un recipiente e V il volume di una sua parte. La probabilità che una certa molecola venga a trovarsi nel volume V è uguale a V/V_0, mentre la probabilità che nel volume V vengano a trovarsi tutte le N molecole del gas perfetto contenuto nel recipiente, è

$$P = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N. \tag{80.1}$$

3. Fluttuazioni relativamente grandi si osservano solo in sistemi costituiti da un piccolo numero di particelle (si veda il problema 2 di questo paragrafo). Se il numero di particelle di un sistema chiuso è molto grande, per la maggior parte del tempo questo sistema si trova in uno stato nel quale tutte le grandezze differiscono poco dai loro valori medi. Nei sistemi costituiti da un numero molto grande di particelle praticamente non si osservano mai fluttuazioni relativamente grandi: tutte le fluttuazioni sono piccole, e la termodinamica fenomenologica le trascura. Dunque, si può dire che le conclusioni della termodinamica sono corrette solo se si trascurano le fluttuazioni. Nelle immediate vicinanze degli stati d'equilibrio, sono equiprobabili le fluttuazioni che spostano il sistema da una parte o dall'altra dello stato di equilibrio. Se artificialmente viene creato uno stato di non equilibrio, nella maggior parte dei casi il sistema passerà spontaneamente ad uno stato la cui probabilità è più grande. D'altro canto, per la teoria fenomenologica tutte le trasformazioni in sistemi chiusi sono accompagnate da un aumento dell'entropia. Perciò si può pensare che tra l'entropia del sistema S in ogni stato e la probabilità P dello stesso stato debba esistere *una relazione univoca*. Tale ipotesi, introdotta da Boltzmann, venne dimostrata e risultò molto utile. Il nostro problema è ora di stabilire questa relazione.

4. A prima vista può sembrare che questo problema sia insolubile e persino privo di senso, poiché non si possiede un metodo generale per calcolare la probabilità di uno stato arbitrario di un sistema termodinamico qualunque. In realtà per la soluzione di questo problema è sufficiente conoscere le proprietà generali della probabilità P, con qualsiasi metodo sia stata

definita. È necessario rafforzare l'ipotesi sul legame tra entropia e probabilità con l'esigenza che questo legame sia *universale*, cioè sia espresso con una formula del tipo $S = f(P)$, dove la funzione $f(P)$ *è la stessa* per tutti i corpi, quale che sia il loro stato.

Per determinare la forma della funzione $f(P)$ consideriamo due sottosistemi indipendenti in stati con probabilità P_1 e P_2. Le loro entropie, in questi stati, sono $S_1 = f(P_1)$ e $S_2 = f(P_2)$. Uniamo entrambi i sottosistemi in un solo sistema e indichiamo la probabilità del suo stato con P_{12} e l'entropia con S_{12}. Visto che i sottosistemi sono indipendenti, si ha $P_{12} = P_1P_2$ e quindi $S_{12} = f(P_{12}) = f(P_1P_2)$. D'altro canto, la termodinamica richiede che l'entropia di un sistema complesso sia uguale alla somma delle entropie dei sottosistemi indipendenti che lo costituiscono. Di conseguenza, deve essere

$$f(P_1P_2) = f(P_1) + f(P_2), \tag{80.2}$$

quali che siano i valori delle probabilità P_1 e P_2.

Per la soluzione dell'equazione funzionale (80.2) procediamo come per la soluzione dell'equazione (72.2). Supponiamo che le variabili P_1 e P_2 varino in modo che il loro prodotto P_1P_2 resti costante ed inoltre il valore della costante stessa, nel dominio di variazione compatibile con la natura del problema, può essere arbitrario. Dall'equazione (80.2) segue che

$$f(P_1) + f(P_2) = \text{costante},$$

se

$$P_1P_2 = \text{costante}.$$

Differenziando, troviamo

$$df(P_1) = -df(P_2)$$

a condizione che

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}.$$

Dividendo membro a membro, otteniamo la seguente relazione:

$$P_1 \frac{df(P_1)}{dP_1} = P_2 \frac{df(P_2)}{dP_2}.$$

A sinistra si trova una funzione della sola variabile indipendente P_1 ed a destra la stessa funzione ma della sola variabile indipendente P_2. I valori delle variabili indipendenti stesse P_1 e P_2, nelle regioni della loro possibile variazione possono essere arbitrari. Ciò significa che la funzione $P\dfrac{df(P)}{dP}$ non varia al variare di P, cioè è una costante. La costante deve essere universale, cioè la stessa per tutti i corpi, poiché la funzione $f(P)$ stessa è uni-

versale. Indicando questa costante con k, arriviamo alla relazione

$$P \frac{df}{dP} = k,$$

ossia

$$df = k \frac{dP}{P}.$$

Di qui si ha

$$f(P) = k \ln P + C.$$

La costante d'integrazione C deve essere uguale a zero. Infatti, sostituendo la soluzione ottenuta nell'equazione di partenza (80.2) ricaviamo la relazione

$$k \ln(P_1 P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C),$$

da cui $C = 0$. Quindi

$$S = k \ln P. \tag{80.3}$$

5. Non ci resta che calcolare il valore numerico della costante k. Per farlo occorre determinare, mediante metodi indipendenti, e poi confrontare due quantità: la differenza tra l'entropia di un sistema in due stati arbitrari ed il logaritmo del rapporto tra le probabilità in questi stessi due stati. Per rendere più semplice il ragionamento consideriamo un gas perfetto. Siano V_1 e V_2 i volumi di una mole di gas negli stati iniziale e finale; la temperatura sia la stessa nei due stati. Il rapporto delle probabilità dei due stati può essere calcolato mediante la formula (80.1) se poniamo in essa prima $V = V_1$, e poi $V = V_2$. Procedendo in questo modo, otteniamo

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Per la stessa quantità la formula termodinamica (40.7) ci dà

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Confrontando le due espressioni, troviamo

$$k = \frac{R}{N}, \tag{80.4}$$

cioè k è la costante di Boltzmann. La relazione fondamentale (80.3) tra l'entropia e la probabilità che è stata stabilita da Boltzmann si chiama anche *formula di Boltzmann*. La dimostrazione riportata della formula (80.3) appartiene a Planck (1858-1947), il quale introdusse anche la costante fondamentale k.

6. La definizione termodinamica dell'entropia non consente di estendere questa nozione al caso di *stati fuori equilibrio termodinamico* (si veda § 42). La formula di Boltzmann (80.3) permette di superare definitivamente questa difficoltà: è sufficiente considerarla come la *definizione di entropia*. Affinché questa definizione abbia un contenuto concreto, occorre precisare i metodi di calcolo della probabilità in tutti i casi necessari. Ma è evidente, anche senza entrare nei dettagli dei calcoli, che *con questa interpretazione dell'entropia la legge del suo aumento cessa di essere una legge assoluta e diventa una legge statistica. L'entropia di un sistema chiuso può sia crescere che diminuire. Ed infatti si vedrà l'entropia decrescere se si potrà aspettare per un tempo sufficientemente lungo.* Ma il processo di diminuzione cesserà e lascerà il posto al processo di aumento. Ci si può domandare che cosa resta del secondo principio della termodinamica e quale è il suo contenuto fisico? Questo principio esprime che *ogni sistema passa da uno stato dato a stati successivamente più probabili; questo passaggio avviene nella maggior parte dei casi senza essere obbligatorio.* Se il sistema è grande ed il suo stato iniziale non è molto vicino allo stato d'equilibrio, il passaggio del sistema attraverso stati meno probabili è talmente poco probabile che in pratica si può trascurare completamente questa eventualità. Allora la legge dell'aumento dell'entropia è praticamente verificata con precisione assoluta.

Nel § 42 abbiamo parlato del concetto di morte termica dell'Universo avanzato da Clausius. A questo concetto possiamo ora contrapporre la cosiddetta *ipotesi* di Boltzmann *delle fluttuazioni*. Boltzmann non contestava l'applicabilità del secondo principio della termodinamica all'Universo intero, ma considerava questo principio come una legge statistica che ammette che gli scarti dall'equilibrio termodinamico, le fluttuazioni, *sono non solo possibili, ma inevitabili*. Boltzmann considerava che lo stato di non equilibrio in cui si trova oggi l'Universo, sia una fluttuazione gigantesca. Quando questa fluttuazione sparirà, la morte termica dell'Universo diventerà effettiva. Ma questo stato è temporaneo: dopo un certo periodo di tempo apparirà una nuova fluttuazione gigantesca analoga e l'Universo uscirà dallo stato di morte termica. Successivamente si tornerà ad una nuova morte termica e ciò continuerà infinitamente. Secondo la concezione di Clausius, la morte termica è uno stato finale dell'Universo dal quale esso non potrà mai uscire, mentre secondo l'ipotesi di Boltzmann l'Universo deve subire periodicamente lo stato di morte termica ed uscirne spontaneamente. Ma il tempo che intercorre tra due fluttuazioni gigantesche successive risulta inconcepibilmente lungo rispetto al tempo di esistenza di ogni singola fluttuazione. Quindi si può dire che, secondo l'ipotesi delle fluttuazioni, l'Universo deve trovarsi nello stato di morte termica « quasi sempre ». Vediamo che l'ipotesi delle fluttuazioni, pur essendo radicalmente differente dalla concezione di Clausius in linea di principio, porta allo stesso risultato finale. Non si può estrapolare all'Universo nel suo complesso il secondo principio

della termodinamica, anche se questo principio è considerato come una legge statistica.

7. In termodinamica l'entropia è definita a meno di una costante additiva arbitraria, e questo sottintende che hanno significato fisico non le entropie stesse, ma le loro differenze. Tuttavia la formula di Boltzmann (80.3) esprime univocamente l'entropia in funzione della probabilità di uno stato. Questa contraddizione è solo apparente, infatti occorre osservare che la probabilità non è necessariamente definita in modo univoco. *In modo univoco debbono essere definite non le probabilità stesse ma i rapporti delle probabilità di differenti stati*. Ne segue che la probabilità può essere definita solo a meno di un fattore numerico C. Ne abbiamo già parlato discutendo la condizione di normalizzazione (70.3). La presenza del fattore numerico si manifesta nel fatto che nella formula dell'entropia S compare la costante additiva arbitraria $\ln C$.

Se la probabilità è normalizzata dalla condizione (70.3), essa è detta *probabilità matematica*. Applicando la formula di Boltzmann, è più conveniente utilizzare la normalizzazione proposta da Planck. Questa normalizzazione è scelta in modo che tutte le probabilità, ove possibile, siano espresse da numeri interi positivi. La probabilità così normalizzata è detta *peso statistico* o *probabilità dello stato termodinamico*. Il peso statistico verrà indicato con G e quindi scriveremo la formula di Boltzmann nella forma

$$S = k \ln G. \tag{80.5}$$

8. A titolo d'esempio consideriamo nuovamente il recipiente chiuso di volume V contenente N molecole identiche di gas perfetto. Considereremo ogni molecola come un punto materiale che obbedisce alle leggi della meccanica classica. Per distinguere una molecola dall'altra, le numeriamo 1, 2, ... Lo stato istantaneo del gas sarà completamente definito se viene indicata la posizione e la velocità di ogni molecola all'istante considerato. Questa descrizione dello stato del gas è detta *dinamica*. Ma per uno studio statistico di un gas la sua descrizione dinamica è troppo dettagliata. Infatti, se lo stato istantaneo del gas viene caratterizzato dall'indicazione della posizione e della velocità di ogni molecola, la probabilità di questo stato sarà sempre uguale a zero (si veda § 71). È necessario scegliere una caratterizzazione più grossolana per poter assegnare ad ogni stato una determinata probabilità, differente da zero. Astraiamo per un attimo dal moto delle molecole e dividiamo mentalmente il volume V in m cellule abbastanza piccole di volumi $V_1, V_2, \ldots, V_m$. Per una descrizione approssimata dello stato di un gas considereremo nota la posizione di una data molecola se è indicato in quale cellula si trova. A questo grado di precisione lo stato del gas può essere caratterizzato dal *numero e da quali numeri* hanno le molecole in ogni cellula. Lo stato del gas descritto in questo modo è detto *microstato* o *stato microscopico*. È evidente che con il grado di precisione sulla determinazione della posizione delle molecole, addottato per la descrizione del

microstato, ogni spostamento interno alla stessa cellula non modifica il microstato. Invece, il passaggio di una molecola da una cellula in un'altra modifica il microstato. Sia p_i la probabilità matematica che una determinata molecola venga a trovarsi nella i-esima cellula. È evidente che $p_1 + p_2 + \ldots + p_m = 1$. Se non ci sono campi di forza agenti sul gas, si ha $p_i = V_i/V$. Calcoliamo la probabilità matematica di un microstato quando la cellula 1 contiene N_1 molecole determinate, la cellula 2 contiene anch'essa N_2 molecole determinate, ecc. Per il teorema di moltiplicazione delle probabilità, la probabilità matematica in questo caso è uguale a $p_1^{N_1} p_2^{N_2} \ldots p_m^{N_m}$.

Se tutte le molecole di gas, come abbiamo supposto, sono identiche, dal punto di vista macroscopico non è importante sapere quali molecole si trovano in una data cellula. Per assegnare completamente lo stato del gas è sufficiente conoscere il *numero di molecole* in ogni cellula, senza indicare la loro numerazione. Lo stato del gas descritto in questo modo è detto *macrostato* o *stato macroscopico*. Questo stato può essere rappresentato con il seguente schema:

cellule	1	2		m
numero di molecole	N_1	N_2	...	N_m.

(80.6)

A differenza del microstato ogni permutazione di molecole che non faccia cambiare i numeri $N_1, N_2, \ldots, N_m$, non modifica il macrostato, sia che la permutazione venga effettuata in una cellula o su tutto il volume del gas.

9. Determiniamo la probabilità matematica dello stato macroscopico (80.6) avendo assegnato i numeri di particelle $N_1, N_2, \ldots, N_m$. Consideriamo uno stato microscopico definito dagli stessi numeri di molecole ripartite nelle cellule. Immaginiamo che tutte le N particelle di questo stato microscopico siano fisse ai loro posti. Eseguiamo poi tutte le permutazioni possibili con le N particelle. Visto che i posti dove queste particelle possono trovarsi sono fissi, in queste permutazioni il numero totale di molecole in ogni cellula resta costante. Otteniamo tutte le combinazioni possibili delle particelle ed ognuna soddisfa la condizione di contenere nelle cellule $N_1, N_2, \ldots$ particelle, le quali debbono occupare posti fissi. Il numero di queste combinazioni è $N!$. Ma, calcolando in questo modo, abbiamo considerato differenti anche gli stati che si ottengono l'uno dall'altro per permutazione delle particelle interne alla stessa cellula. Tali permutazioni non costituiscono nuovi stati microscopici. Il numero di permutazioni possibili all'interno della prima cellula è uguale a $N_1!$, all'interno della seconda cellula $N_2!$, ecc. Pertanto per ottenere il numero G di tutti gli stati microscopici possibili si deve dividere $N!$ per $N_1!N_2! \ldots N_m!$. Quindi,

$$G = \frac{N!}{N_1!N_2! \ldots N_m!}. \tag{80.7}$$

Per ottenere la probabilità P dello stato macroscopico (80.6), è necessario moltiplicare per la probabilità di uno stato microscopico, il che ci dà

$$P = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_m!} p_1^{N_1} p_2^{N_2} \ldots p_m^{N_m} . \tag{80.8}$$

Finora sui volumi delle cellule $V_1, V_2, \ldots, V_m$ non abbiamo posto alcuna restrizione. I nostri ragionamenti sono applicabili anche ai casi in cui il gas si trovi in un campo di forza, ma le probabilità $p_1, p_2, \ldots, p_m$ sono, in generale, differenti. Supponiamo ora che non ci siano campi di forza ed i volumi delle cellule $V_1, V_2, \ldots$ siano uguali. In questo caso diventeranno identiche anche le probabilità $p_1, p_2, \ldots$ ed inoltre esse saranno uguali a $\frac{V_1}{V}$. Al posto della formula (80.8) avremo

$$P = G \left(\frac{V_1}{V}\right)^N .$$

Il fattore che moltiplica G è costante, cioè non dipende da $N_1, N_2 \ldots$ Si può eliminarlo ed ammettere che G rappresenti la probabilità dello stato macroscopico. La quantità G sarà dunque il peso statistico dello stato macroscopico considerato. Quindi, *il peso statistico di uno stato macroscopico può essere definito come il numero di stati microscopici equiprobabili ciascuno dei quali realizza lo stato macroscopico considerato.*

Problemi

1. Esprimere lo scarto quadratico medio per la fluttuazione $\overline{\Delta f^2} = \overline{(f - \bar{f})^2}$ di una grandezza fisica arbitraria f in termini di $\overline{f^2}$ e $\bar{f}$.

Soluzione. $\overline{\Delta f^2} = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{f^2} - \overline{2f\bar{f}} + \overline{\bar{f}^2}$. Essendo $\overline{\bar{f}\bar{f}} = \overline{\bar{f}f} = \bar{f}^2$, otteniamo di qui

$$\overline{\Delta f^2} = \overline{f^2} - \bar{f}^2 . \tag{80.9}$$

2. Sia F una grandezza fisica additiva caratterizzante un sistema di N molecole di un gas perfetto, tale che $F = \sum f_i$, dove la quantità f_i caratterizza l'i-esima molecola dello stesso gas. Esprimere lo scarto quadratico medio della fluttuazione della grandezza F in termini dello scarto quadratico medio della fluttuazione di f_i.

Soluzione. Per definizione

$$\bar{F} = \sum \bar{f}_i = N\bar{f} .$$

(Abbiamo omesso l'indice i supponendo che tutte le molecole di gas siano identiche.) Inoltre,

$$\overline{F_2} = \overline{(\sum f_i)^2} = \sum \overline{f_i^2} + 2 \sum_{i<j} \sum \overline{f_i f_j} = N\overline{f^2} + N(N-1)\overline{f_i f_j},$$

$$\overline{f_i f_j} = \overline{(\bar{f}_i + \Delta f_i)(\bar{f}_j + \Delta f_j)} .$$

Tenendo conto che $\overline{\Delta f_i} = \overline{\Delta f_j} = 0$ nonché $\overline{f_i^2} = \overline{f_j^2} = \overline{f}^2$, dall'ultima formula otteniamo $\overline{f_i f_j} = \overline{f}^2 + \overline{\Delta f_i \Delta f_j}$. Ma le molecole di un gas perfetto sono indipendenti e quindi $\overline{\Delta f_i \Delta f_j} = 0$. Di conseguenza, $\overline{f_i f_j} = \overline{f}^2$. Sostituendo le corrispondenti quantità nella (80.9), otteniamo

$$\overline{\Delta F^2} = N(\overline{f^2} - \overline{f}^2) = N\overline{\Delta f^2}. \tag{80.10}$$

Calcoliamo ora la fluttuazione relativa della grandezza F. Per definizione essa è uguale a

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta F^2}}}{\overline{F}} = \frac{\sqrt{N}\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{N\overline{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\overline{f}}.$$

Quando N aumenta la fluttuazione relativa della grandezza F diminuisce in ragione dell'inverso di $\sqrt{N}$. Per N molto grandi le fluttuazioni relative sono trascurabili, e questo determina la certezza dei risultati termodinamici per i grandi sistemi.

3. In un recipiente chiuso di volume V in assenza di campi di forza sono contenute N molecole di un gas perfetto. Calcolare il numero medio di molecole e le sue fluttuazioni nel volume v che è una piccola parte del volume V.

Soluzione. Sia p la probabilità di trovare una molecola determinata nel volume v, e $q = 1 - p$ quella di trovarla nel volume restante $V - v$. È evidente che $p = v/V$. Ponendo nella formula (80.8) $p_1 = p$ e $p_2 = q$, otteniamo

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \tag{80.11}$$

ed inoltre

$$\sum_{n=0}^{N} P_n = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1. \tag{80.12}$$

L'espressione (80.11) è la probabilità matematica che nel volume v si trovino n molecole (non importa quali). Per calcolare il numero medio di molecole in questo volume applichiamo la formula (70.10) ed otteniamo

$$\overline{n} = \sum_{n=1}^{N} nP_n = Np \sum_{n=1}^{N} \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^{n-1} q^{N-n}.$$

Introduciamo un nuovo indice di sommatoria $n' = n - 1$ (e poi sostituiamolo di nuovo con n, poiché la somma non può dipendere dalla notazione. Si ha allora

$$\overline{n} = Np \sum_{n=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{n!(N-1-n)!} p^n q^{N-1-n}.$$

L'ultima somma è uguale all'unità, in virtù della relazione (80.12), e quindi

$$\overline{n} = Np. \tag{80.13}$$

Procedendo in modo analogo, troviamo

$$\overline{n(n-1)} = N(N-1)p^2,$$

da cui

$$\overline{n^2} = N(N-1)p^2 + \bar{n}. \tag{80.13a}$$

In base alla formula (80.9) $\overline{\Delta n^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2$. Sostituendo qui i valori delle (80.13) e (80.13a), otteniamo

$$\overline{(\Delta n)^2} = Np(1-p) = \bar{n}(1-p). \tag{80.14}$$

Se $v \ll V$, si ha $p \ll 1$, e quindi

$$\overline{(\Delta n)^2} = \bar{n}. \tag{80.15}$$

Per la fluttuazione quadratica relativa si ha

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta n^2}}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}. \tag{80.16}$$

Conformemente a quanto è stato detto vediamo che in volumi contenenti un grande numero $\bar{n}$ di particelle le fluttuazioni relative sono piccole ed è difficile osservarle. Al contrario, se il numero $\bar{n}$ di particelle è piccolo, le fluttuazioni relative sono grandi.

4. Determinare l'espressione asintotica verso la quale tende la formula (80.11) quando $N \to \infty$ per n e $\bar{n}$ fissi. Quest'espressione determina la probabilità del fatto che il numero di molecole nel volume v sia uguale a n quando questo volume v è circondato da gas omogeneo esteso infinitamente in tutte le direzioni.

Soluzione. Notando che $p = \frac{v}{V} = \frac{\bar{n}}{N}$, $q = 1 - p$, riscriviamo la formula (80.11)

$$P_n = \frac{1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n+1}{N}\right)}{n!} (\bar{n})^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}.$$

Passiamo in quest'espressione al limite per $N \to \infty$ con $\bar{n}$ e n fissi. Dato che

$$\lim_{N \to \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \lim_{N \to \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{\frac{N}{\bar{n}} \cdot \frac{N-n}{N} \cdot \bar{n}} = e^{-\bar{n}},$$

procedendo così otteniamo

$$P_n = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}} \tag{80.17}$$

(formula di Poisson).

5. Trasformare l'espressione (80.17) con l'aiuto della formula asintotica di Stirling (81.5).

Risposta.

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n e^{(n-\bar{n})}. \tag{80.18}$$

6. Se $\bar{n}$ è grande, la probabilità (80.18) presenta un massimo molto spiccato per $n \approx \bar{n}$. Ciò può essere utilizzato per semplificare la formula (80.18) sviluppando $\ln P_n$ in serie di Taylor secondo le potenze di $(n - \bar{n})$ ed arrestandosi al termine alla seconda potenza. Trovare la formula per la probabilità P_n in quest'approssimazione.

Soluzione. Nell'espressione della derivata

$$\frac{d}{dn}(\ln P_n) = \ln \bar{n} - \ln n - \frac{n + 1/2}{n} + 1$$

si può trascurare 1/2 rispetto a n. Allora la derivata s'annulla per $n = \bar{n}$. In questo caso $\ln P_n$ è massimo. Dopo aver calcolato la derivata seconda, troviamo nell'approssimazione richiesta

$$\ln P_n = \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} - \frac{1}{2\bar{n}}(n - \bar{n})^2,$$

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}} \tag{80.19}$$

(distribuzione di Gauss).

7. Dedurre dalla formula di Boltzmann (80.3) la distribuzione di Gauss (80.19) utilizzando la formula termodinamica dell'entropia di un gas perfetto (40.9).

Soluzione. Prima che si produca una fluttuazione, il gas è in uno stato d'equilibrio e la sua entropia è data dall'espressione

$$S_0 = Nc_v \ln T + Nk \ln \frac{V}{N},$$

dove c_v è il calore specifico rapportato ad una molecola di gas. Dopo la fluttuazione il volume v contiene n particelle e l'entropia del gas è

$$S = Nc_v \ln T + k(N - n) \ln \frac{V - v}{N - n} + kn \ln \frac{v}{n}.$$

Sottraiamo da quest'espressione l'espressione precedente trascurando i termini di secondo grado rispetto a v/V e n/N. Si ottiene l'incremento d'entropia dovuto alla fluttuazione:

$$\Delta S = k \ln \left[\left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n \cdot e^{n - \bar{n}} \right].$$

Secondo la formula di Boltzmann (80.3)

$$\Delta S = k \ln \frac{P}{P_0},$$

e per la probabilità cercata otteniamo

$$P_n = P_0 \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n e^{n - \bar{n}}.$$

Il passaggio alla distribuzione di Gauss è effettuato nello stesso modo del passaggio dalla formula (80.18) a quella (80.19). Effettuato questo passaggio, si può poi determinare la costante P_0 dalla condizione di normalizzazione $\sum P_n = 1$. A questo scopo è necessario sostituire la somma con l'integrale corrispondente.

§ 81. *Metodo della distribuzione più probabile nella statistica di Boltzmann*

1. Le questioni più importanti e fondamentali non ancora completamente risolte della termodinamica statistica sono le seguenti: come definire gli stati microscopici e macroscopici di un sistema, le loro probabilità ed i loro pesi statistici. Non possiamo, nel quadro della nostra esposizione, trattare queste questioni con tutta l'ampiezza desiderata, poiché per farlo sono necessarie conoscenze approfondite di matematica, meccanica analitica, elettrodinamica e di meccanica quantistica. Ci limiteremo quindi all'aspetto concettuale del problema, senza cercare di dare dimostrazioni rigorose, per le quali queste conoscenze sono necessarie.

Consideriamo un sistema di N molecole identiche poste in un recipiente chiuso a pareti termoisolate rigide. Il sistema può trovarsi in un campo esterno costante di forze conservative e la sua energia totale sarà costante. Le molecole interagiscono tra loro, ma si suppone che quest'interazione sia *debole*. Ciò vuol dire che l'energia d'interazione è trascurabilmente piccola, per cui ha senso parlare di energia di ogni singola molecola e non solo di energia del sistema. È indispensabile considerare queste interazioni poiché solo grazie ad esse nel sistema può stabilirsi una distribuzione statistica definita.

2. Affrontiamo dapprima il problema da un punto di vista classico, assimilando le molecole a punti materiali che obbediscono alle leggi della meccanica. Lo stato dinamico del sistema è definito dall'assegnazione delle coordinate x, y, z e degli impulsi corrispondenti p_x, p_y, p_z di ogni molecola. Per semplificare la terminologia, introduciamo uno spazio immaginario a sei dimensioni, ogni punto del quale è caratterizzato da sei coordinate x, y, z, p_x, p_y, p_z. Questo spazio è detto *spazio delle fasi* della molecola, ed i suoi punti si chiamano *punti di fase*. Dunque, lo stato istantaneo di una singola molecola è completamente caratterizzato dalla posizione del suo punto di fase nello spazio delle fasi; lo stato dinamico di tutte le N molecole è definito dalla posizione dei punti di fase di queste molecole nello stesso spazio delle fasi. Il passaggio agli stati microscopico e macroscopico è realizzato nella stessa maniera descritta nel paragrafo precedente, ma invece di cellule di volume si devono considerare *cellule di fase*, cioè *cellule dello spazio delle fasi*. È però necessario chiarire come si procede per definire i volumi a sei dimensioni delle cellule di fase e, più in generale, che significato ha parlare di regioni finite dello spazio delle fasi. A questo scopo consideriamo il caso in cui una cellula di fase nello spazio delle fasi abbia la forma di un parallelepipedo rettangolo a sei dimensioni infinitamente piccolo. Con questo nome si indica un insieme di punti di fase le cui coordinate si trovano all'interno degli intervalli infinitesimi $(x, x + dx)$, ... ,$(p_z, p_z +$

$+ dp_z$). Il prodotto $dx\, dy \ldots dp_z$ si dice volume di fase di questo parallelepipedo elementare a sei dimensioni. Sommando i volumi di tutti i parallelepipedi elementari che occupano una regione arbitraria dello spazio delle fasi, otteniamo il *volume di fase della regione considerata*. Suddividiamo ora lo spazio delle fasi di una molecola in zone sufficientemente piccole, aventi volumi di fase identici: queste regioni sono dette *cellule di fase*. Il numero di cellule di fase nello spazio delle fasi di una molecola è infinitamente grande poiché p_x, p_y, p_z possono assumere tutti i valori da $-\infty$ a $+\infty$. Numeriamo le cellule di fase con i numeri 1, 2, 3, ... Indichiamo con ε_i l'energia di una molecola quando quest'ultima si trova nell'i-esima cellula. Per rendere la numerazione più significativa, conveniamo che la crescita del numero d'ordine coincida con l'aumento dell'energia ε, di modo che $\varepsilon_1 \leqslant \varepsilon_2 \leqslant \leqslant \varepsilon_3 \leqslant \ldots$. Per dare una descrizione statistica, come abbiamo già visto, occorre passare da una descrizione completa dello stato di una molecola ad una descrizione più grossolana quindi meno dettagliata. *Stabiliamo che lo stato di ogni singola molecola sia completamente definito se si conosce in quale cellula di fase si trova questa molecola.*

3. Il difetto principale di questa descrizione dello stato di una molecola risiede nel fatto che il volume delle cellule di fase resta indeterminato. Questa indeterminatezza in una teoria classica conseguente non può essere eliminata, poiché la teoria classica ammette solo variazioni di stato continue. Le cellule di fase, per quanto piccole siano, possono sempre essere divise in parti più piccole, tuttavia ciascuna di tali parti contiene un insieme infinito e continuo di punti di fase. Ma il metodo classico di descrizione dello stato di una molecola, che richiede l'assegnazione delle sue coordinate e degli impulsi, ha precisi limiti di validità definiti dalle relazioni di indeterminazione di Heisenberg. La coordinata x ed il corrispondente impulso p_x possono essere conosciuti con indeterminazioni δx e δp_x che debbono verificare la condizione $\delta x \cdot \delta p_x \gtrsim h$. Perciò è naturale scegliere il volume di una cellula di fase uguale a ch^3, dove c è una costante dell'ordine dell'unità. La conoscenza del valore esatto di questa costante non è essenziale. La cosiddetta *teoria semiclassica* poneva $c = 1$. Come ci si accorse più tardi, con questa scelta il numero di stati quantici di una particella previsto dalla teoria semiclassica coincide con il numero stabilito dalla meccanica quantistica. Proprio questa circostanza giustifica la scelta menzionata.

La meccanica quantistica ha in generale rinunciato alla descrizione degli stati dinamici per mezzo di coordinate e di impulsi delle particelle. In questo corso non è necessario approfondire la trattazione degli stati delle particelle o dei sistemi utilizzata dalla meccanica quantistica. L'unica cosa importante è che la meccanica quantistica ammette l'esistenza di *stati discreti*. Un sistema, o una particella, non può passare da uno stato a quello vicino in modo continuo, poiché non esistono stati intermedi ed il passaggio avviene con un salto. Parlando di stati quantici, nel seguito intendere-

mo gli stati quantici di una singola molecola. Inoltre, la molecola non deve essere obbligatoriamente considerata come una particella puntiforme, ma può anche avere una struttura interna. Per ora ci limiteremo a considerare gli *stati stazionari*, cioè stati che non variano nel tempo. Questi stati vengono caratterizzati da valori (livelli) dell'energia ben determinati ε_1, ε_2, ... I livelli energetici possono essere *semplici* o *multipli*. Un livello energetico e lo stato quantico ad esso corrispondente si chiamano *multipletti* o *degeneri*, se esistono altri stati, con lo stesso valore dell'energia, che si distinguono tra loro per i valori di altre grandezze fisiche. Un livello e lo stato quantistico corrispondenti si dicono *semplici* o *non degeneri*, se esiste solo uno stato per ogni valore dell'energia. Il numero di sottolivelli, che compongono un livello multiplo, si chiama *molteplicità di livello* o *molteplicità di degenerazione*. Senza perdere in generalità, considereremo semplici tutti i livelli. Se così non fosse, sarebbe sufficiente dividere ogni livello multiplo nei corrispondenti sottolivelli semplici, per ricondurre questo caso a quello precedente.

La descrizione per mezzo degli stati quantici è *la più dettagliata possibile* in meccanica quantistica. In questo senso essa corrisponde alla *descrizione dinamica* della meccanica classica; poiché gli stati quantici sono discreti, il passaggio dalla meccanica quantistica alla statistica viene effettuato senza dover sostituire questi stati con altri più grossolani, come invece avviene nella statistica classica. Proprio in questo sta il vantaggio della statistica quantistica nei confronti di quella classica.

4. Gli ulteriori ragionamenti non dipendono da quale punto di vista è stato adottato, quantico o classico. Per unire formalmente questi punti di vista, applicheremo la terminologia quantistica anche nella teoria classica. Diremo che una particella classica si trova nell'i-esimo stato quantico ad energia ε_i se essa si trova nell'i-esima cellula del suo spazio delle fasi. Supporremo in questo paragrafo che le particelle siano *in linea di principio distinguibili*, anche se esse sono assolutamente identiche. Quest'ipotesi è la base della cosiddetta *statistica di Boltzmann*. Se accettiamo quest'ipotesi, le particelle possono essere numerate come è stato fatto nel paragrafo precedente. In una teoria quantistica conseguente lo stato microscopico di una particella coincide con il suo stato quantico. Qui queste nozioni sono identiche. Lo stato microscopico di un gas è caratterizzato dal numero e da quali particelle stanno in ogni stato quantico. Per caratterizzare uno stato macroscopico è sufficiente indicare il numero di particelle N_1, N_2, ... in ogni stato quantico.

Quando il gas si trova in condizioni assegnate, non tutti gli stati microscopici sono realizzabili. Ad esempio, se le pareti di un recipiente contenente un gas sono impermeabili alle particelle e le particelle stesse non possono essere né create né annichilate, sarà impossibile uno stato microscopico in cui una o più particelle si trovino all'esterno del recipiente. Se il sistema è chiuso e la sua energia è uguale a E, è impossibile uno stato mi-

croscopico ad energia diversa da E. Tutti gli stati microscopici possibili di un sistema sono detti stati *permessi*. L'ipotesi principale, base della meccanica statistica, consiste nel ritenere che *tutti gli stati microscopici permessi di un sistema chiuso siano equiprobabili*. Se nel paragrafo precedente, quando si trattava solo della posizione (e non delle velocità delle particelle), un'ipotesi analoga non suscitava dubbi e sembrava quasi evidente a priori, ora invece questa ipotesi può essere giustificata solo con ragionamenti molto complicati e fini. Ammetteremo che la giustificazione dell'ipotesi introdotta stia nel fatto che le sue conclusioni sono confermate dagli esperimenti. Dopo quanto esposto, è evidente che il peso statistico di uno stato macroscopico è ancora definito dalla formula (80.7), cioè

$$G = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}. \tag{81.1}$$

5. Stabiliamo ora una distribuzione delle particelle tra gli stati quantici alla quale corrisponda il valore massimo del peso statistico G e di conseguenza il valore massimo dell'entropia S. Questo stato corrisponde all'equilibrio statistico del sistema, equilibrio attorno al quale hanno luogo piccole fluttuazioni. Per trovare questo valore massimo è necessario tener conto di due condizioni supplementari:

$$N_1 + N_2 + \ldots = N = \text{costante}, \tag{81.2}$$

$$N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \ldots = E = \text{costante}. \tag{81.3}$$

La prima di queste condizioni esprime la costanza del numero di particelle di un sistema e la seconda la costanza della sua energia totale. Solo gli stati microscopici che soddisfano queste condizioni, sono permessi, e solo questi stati debbono essere presi in considerazione. Tutti gli altri stati microscopici sono impossibili (vietati).

Supponiamo che sia molto grande non solo il numero totale di molecole N contenute nel recipiente, ma anche il numero di molecole N_1, N_2, ... in ogni stato quantico. Questa condizione non può essere verificata per tutti gli N_i, poiché il numero totale di molecole N, benché molto grande, è tuttavia finito. Pertanto i numeri interi N_i, per valori sufficientemente grandi di i, saranno inevitabilmente piccoli e si annulleranno per valori di i ancora maggiori. Ma queste molecole costituiscono solo una parte trascurabile del numero totale di molecole N e la loro presenza non influenzerà in nessun modo il comportamento statistico di tutto il gas. Se i numeri interi N e N_i sono molto grandi, possono essere rappresentati approssimativamente con argomenti che variano con continuità. Per calcolare i fattoriali si può utilizzare la formula di Stirling (1692-1770)

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot e^{\frac{\theta}{12N}}, \tag{81.4}$$

dove $0 < \theta < 1$[1]. Sostituiamo questa formula esatta con una formula approssimata

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N. \tag{81.5}$$

L'errore relativo che si commette utilizzando questa formula, non è superiore a $e^{1/(12N)} - 1 \approx 1/(12N)$. Già per $N = 10$ quest'errore è minore dell'uno per cento. Sostituendo l'espressione (81.5) nella formula (81.1) e tenendo conto della relazione (81.2), otteniamo

$$G = \frac{C(N)}{\prod_i (N_i)^{N_i + 1/2}}, \tag{81.6}$$

dove la costante C può dipendere solo da N. Per l'entropia otteniamo

$$S = -k \sum_i \left(N_i + \frac{1}{2}\right) \ln N_i + \text{cost}.$$

Qui si può trascurare $1/2$ rispetto a N_i. Allora si ha

$$S = -k \sum_i N_i \ln N_i + \text{cost}. \tag{81.7}$$

Invece di cercare il massimo del peso statistico, è più conveniente cercare il massimo dell'entropia (81.7), con le condizioni supplementari (81.2) e (81.3). Applicando il metodo di Lagrange, facciamo variare queste espressioni e nel punto di massimo abbiamo:

$$\Sigma \ln N_i \cdot dN_i = 0, \qquad \Sigma\, dN_i = 0, \qquad \Sigma \varepsilon_i dN_i = 0. \tag{81.8}$$

Di qui

$$\Sigma(\ln N_i + \beta + \alpha\varepsilon_i)\, dN_i = 0,$$

dove α e β sono i fattori di Lagrange, che non dipendono dalle variabili N_i. Scegliamo questi fattori in modo che i coefficienti di dN_1 e dN_2 si annullino. Allora saranno nulli anche i coefficienti di tutti gli altri dN_i poiché le variabili N_3, N_4, ... possono essere considerate come variabili indipendenti. Dunque,

$$\ln N_i + \beta + \alpha\varepsilon_i = 0,$$

---

[1] Si veda, ad esempio, G.M. Fichtengolts. *Corso di calcolo differenziale e integrale*, vol. II, « Nauka », Mosca (in russo).

da cui

$$\bar{N}_i = N_0 e^{-\alpha\varepsilon_i}, \tag{81.9}$$

dove $N_0 = e^{-\beta}$ è una nuova costante. Il trattino sopra N_i è stato messo per sottolineare che si tratta dei valori medi dei numeri N_i, più precisamente, dei loro valori corrispondenti allo stato più probabile.

6. Per determinare la costante α sostituiamo le pareti adiabatiche del recipiente con pareti che trasmettano calore, mantenendo il volume del recipiente costante. Il gas contenuto nel recipiente cesserà di essere un sistema isolato ma il suo stato macroscopico resterà lo stesso, se la temperatura dell'ambiente è uguale alla temperatura T del gas ed è mantenuta costante. Appariranno solo piccole fluttuazioni dell'energia, che sarebbero impossibili, se il sistema fosse perfettamente isolato. Ma nella descrizione termodinamica dei sistemi le fluttuazioni sono trascurate. Facciamo variare in un modo infinitamente lento (in modo quasi-statico) la temperatura dell'ambiente. Dato che il volume viene mantenuto costante, il gas non produce lavoro ma scambia calore con l'ambiente. Pertanto si ha $dE = \delta Q = TdS$. Le energie dei livelli quantici $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ in questa trasformazione resteranno invariate. Queste energie dipendono solo dalla struttura interna di una molecola e dalla posizione delle pareti del recipiente, che in questo caso non varia durante la trasformazione. Avverrà soltanto *una ridistribuzione delle molecole tra i diversi livelli*, cioè varieranno i numeri medi di occupazione $\bar{N}_i$. La variazione dell'energia del gas è data da $dE = \Sigma\, \varepsilon_i d\bar{N}_i$, e la variazione d'entropia, secondo la formula (81.7), $dS = -k\Sigma \ln \bar{N}_i d\bar{N}_i = k\alpha\, \Sigma\, \varepsilon_i d\bar{N}_i$. Sostituendo questi valori nella relazione $dE = T\, dS$, otteniamo

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \tag{81.10}$$

e quindi

$$\bar{N}_i = N_0 e^{-\varepsilon/kT}. \tag{81.11}$$

Questa è la *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*. Dal punto di vista adottato essa può essere definita come la *distribuzione più probabile*. Osserviamo ancora che *questa distribuzione è valida sia per la statistica classica, che per quella quantistica*. La costante N_0 viene determinata dalla condizione di normalizzazione

$$\Sigma\, \bar{N}_i = N_0\, \Sigma e^{-\varepsilon_i/kT} = N. \tag{81.12}$$

Se i livelli quantici delle molecole sono degeneri, è evidente che al posto della formula (81.11) è necessario scrivere

$$\bar{N}_i = N_0 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{81.13}$$

dove g_i è la molteplicità dell'i-esimo livello.

7. Cerchiamo ancora di esprimere l'entropia di un gas perfetto mediante la funzione di distribuzione, in quanto è utile nella statistica classica. Dividiamo a questo scopo lo spazio delle fasi delle molecole in cellule di volumi uguali $\Delta\Omega$. Il numero medio di particelle nell'i-esima cellula sarà uguale a $\bar{N}_i = N f(\epsilon_i)\Delta\Omega$. Sostituendo questo valore medio nella (81.7), poiché $\ln \Delta\Omega$ è una quantità costante, otteniamo

$$S = -kN\,\Sigma f(\varepsilon_i)\ln f(\varepsilon_i)\Delta\Omega + \text{cost},$$

e sostituendo la somma con l'integrale,

$$S = -kN \int f(\varepsilon)\ln f(\varepsilon)\, d\Omega + \text{cost}. \qquad (81.14)$$

8. Osserviamo che la formula (81.11) è applicabile per la descrizione statistica non solo di singole molecole, ma anche di sistemi macroscopici. Consideriamo un sistema macroscopico isolato Σ che può essere mentalmente suddiviso in sottosistemi macroscopici σ che siano piccoli, identici ed in debole interazione tra loro. Grazie a questi interazioni i sottosistemi possono scambiare energia e trovarsi in diversi stati quantici di energie ε_i. Ai sottosistemi sono applicabili tutti i ragionamenti già svolti per singole molecole. Il numero medio di sottosistemi che si trovano nell'i-esimo stato quantico è ancora determinato dalla formula (81.11). Ma lo stato di equilibrio di un sottosistema dipende solo dalla temperatura dell'ambiente, qualunque sia la sua natura. Pertanto si può cambiare l'impostazione del problema. Sia σ un sistema macroscopico qualsiasi circondato da un mezzo continuo qualsiasi la cui temperatura sia mantenuta costante. Tale mezzo è detto *termostato*; il sistema σ è detto allora « *sistema termostatato* ». La formula (81.11) è applicabile anche in questo caso. Il numero $\bar{N}_i$ determina la probabilità relativa che il sistema σ, all'equilibrio termodinamico, si trovi nell'i-esimo stato quantico. La formula (81.11) così intesa è detta *distribuzione canonica di Gibbs*, e costituisce la base più generale e comoda della meccanica statistica.

§ 82. *Statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein*

1. Secondo la moderna meccanica quantistica tutte le particelle, elementari e composte, vengono suddivise in due grandi classi. Alla prima classe appartengono gli elettroni, i protoni, i neutroni e tutte le particelle aventi uno *spin semintero*. Queste particelle obbediscono alla *statistica di Fermi-Dirac*. Esse sono dette *fermioni*. Alla seconda classe appartengono i fotoni, i mesoni π e K e tutte le particelle *a spin intero*. Queste particelle sono dette bosoni. La meccanica quantistica non ammette nessun'altra possibilità di classificazione. La statistica di Boltzmann, esposta nel paragrafo precedente, è un caso limite approssimato, verso il quale tendono in certe

condizioni le statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein. In questo volume non utilizzeremo quasi mai queste statistiche quantistiche, ma tenendo conto della loro importanza in diversi campi della fisica moderna, è necessario, per quanto è possibile, esporre le loro basi fisiche (più precisamente, quelle statistiche).

2. In queste tre statistiche si suppone che gli stati microscopici permessi siano equiprobabili. Ma le statistiche differiscono tra loro per il modo con cui si definiscono gli stati microscopici ed i pesi statistici degli stati macroscopici. La statistica di Boltzmann ammette che le particelle siano in linea di principio *distinguibili*, persino quando sono identiche. Se la particella A si trova in uno stato quantico I e la particella B in quello II, si ottiene un nuovo stato microscopico facendo passare la particella A nello stato II e la particella B nello stato I. Le statistiche quantiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein, al contrario, postulano che la permutazione delle particelle *non deve produrre nessun cambiamento:* si otterrà lo stesso stato microscopico.

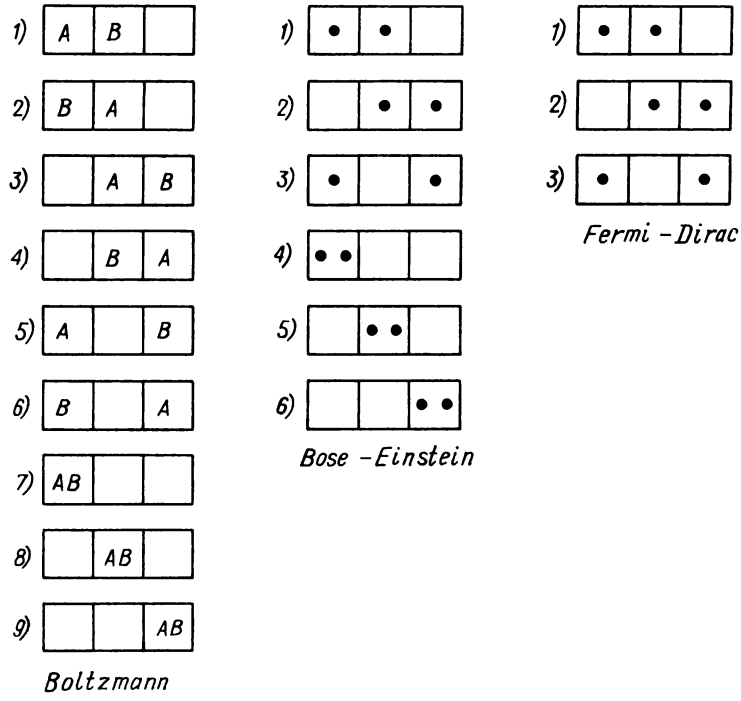

Fig. 70.

Entrambe queste statistiche ammettono quindi che *particelle identiche siano in linea di principio indistinguibili.* La differenza tra la statistica di Fermi-Dirac e quella di Bose-Einstein è la seguente. *La statistica di Fermi-Dirac ammette che ogni stato quantico può essere occupato da una sola*

particella. La statistica di Bose-Einstein non impone simili restrizioni: essa ammette che in ogni stato quantico può essere presente un numero qualsiasi di particelle. La meccanica quantistica motiva questo comportamento differente dei bosoni e dei fermioni, ma è per ora prematuro parlarne.

Per rendere la situazione più chiara, consideriamo due particelle identiche A e B e distribuiamole in tre stati quantici. Rappresentiamo questi stati per mezzo di caselle. Tutti i casi equiprobabili ammessi dalla statistica di Boltzmann, sono rappresentati nella fig. 70, a sinistra. Ci sono nove stati microscopici in totale, la probabilità matematica di ogni stato è 1/9. Secondo le statistiche di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac (si veda fig. 70, al centro e a destra) gli stati 1) e 2), 3) e 4), 5) e 6) sono in linea di principio indistinguibili, ed ogni coppia di questi stati deve essere considerata come un solo stato. Le particelle « hanno perso la loro personalità », esse non possono più essere indicate con differenti lettere A e B; nel nostro schema esse sono rappresentate con punti. Se le particelle sono bosoni, il numero di tutti gli stati microscopici possibili è sei, e la probabilità di ogni stato è 1/6. (Se la probabilità venisse calcolata secondo Boltzmann, a ciascuno dei primi tre stati sarebbe necessario assegnare la probabilità matematica 2/9 ed a ciascuno dei tre ultimi stati 1/9. Perciò è evidente che le tre statistiche presentano differenze di principio.) Per i fermioni gli ultimi tre stati, rappresentati nella colonna centrale, non possono essere realizzati. Restano i soli tre stati microscopici rappresentati a destra. La probabilità matematica di ciascuno di questi stati è uguale a 1/3 (secondo Boltzmann questa probabilità è uguale a 2/9).

3. Prima di procedere con l'esposizione, risolviamo il seguente problema d'analisi combinatoria. Si abbiano Z stati quantici. Si chiede di determinare il numero di modi che permettono di ripartire tra questi stati N particelle identiche. Questo problema è analogo al seguente: dati Z alloggi, determinare il numero di modi di renderli abitati da N persone. Si supponga inoltre che le persone siano « spersonalizzate », quindi non interessa quale individuo abiti in un qualsiasi alloggio.

Risolviamo questo problema prima per i fermioni. In questo caso dev'essere $Z \geqslant N$, poiché per $N > Z$ i fermioni non possono essere ripartiti tra gli stati quantici, poiché ogni stato quantico può essere occupato da un solo fermione. Rappresentiamo tutti gli Z stati quantici con caselle (si veda la fig. 71). Marchiamo le caselle occupate con cerchi neri e quelle libere con cerchi chiari. Effettuiamo poi tutte le permutazioni possibili degli N cerchi neri e degli $(Z - N)$ cerchi chiari. Si ottengono così tutte le distribuzioni possibili dei cerchi neri tra le Z caselle. Il numero di tali distribuzioni è uguale a $Z!$. Questo numero dev'essere però diminuito di $N!$ volte, poiché le permutazioni dei cerchi neri non implicano nuove distribuzioni. Inoltre, questo numero dev'essere diminuito ancora di $(Z - N)!$ volte, poiché neanche le permutazioni dei cerchi chiari implicano nuove distribuzioni. Quindi il numero di distribuzioni distinte degli N fermioni tra gli Z stati

quantici è dato da

$$\frac{Z!}{N!(Z-N)!}\,. \tag{82.1}$$

Supponiamo ora che le particelle da ripartire siano bosoni. In questo caso il rapporto tra i numeri Z e N può essere qualunque. Rappresentiamo nuovamente gli Z stati quantici con caselle divise tra loro con $Z - 1$ tramezzi (si

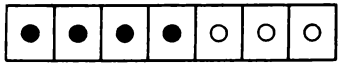

Fig. 71.

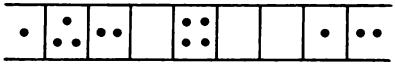

Fig. 72.

veda fig. 72). Lasciamo aperte le caselle estreme. Distribuiamo in maniera assolutamente arbitraria tutte le particelle, rappresentate con cerchi neri. Otteniamo $Z + N - 1$ elementi: N particelle e $Z - 1$ tramezzi. Effettuiamo tutte le permutazioni possibili tra questi elementi, ottenendo tutte le distribuzioni possibili di N particelle tra Z caselle. Questo numero deve essere diminuito di $N!$ volte, perché le permutazioni delle particelle, supposte identiche, non implicano nuove distribuzioni. Inoltre, esso deve essere diminuito ancora di $(Z - 1)!$ volte, perché neanche le permutazioni dei tramezzi implicano nuove distribuzioni. In conclusione il numero di distribuzioni di N bosoni tra Z stati quantici è dato dall'espressione

$$\frac{(Z+N-1)!}{N!(Z-1)!}\,. \tag{82.2}$$

4. Esaminiamo ora le distribuzioni di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein, considerando un gas perfetto di fermioni o di bosoni contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche solide. Prima di tutto è necessario decidere come caratterizzare lo stato macroscopico del gas. A questo scopo dividiamo tutti gli stati quantici di una particella in strette bande d'energia, ciascuna composta da stati quantici aventi valori d'energia della molecola uguali o molto vicini. Le energie degli stati quantici dell'i-esima banda sono comprese nell'intervallo $(\varepsilon_i, \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i)$. Non è necessario fissare esattamente le larghezze di banda $\delta\varepsilon_i$. È sufficiente richiedere che sia verificata la condizione $\delta\varepsilon_i \ll \varepsilon_i$. Inoltre, il numero Z_i di stati quantici contenuti in una banda dev'essere molto grande. Lo stato macroscopico del gas è caratterizzato dall'assegnazione dei numeri di particelle N_i in ogni banda di energia. È chiaro che qualsiasi permutazione di particelle in una banda non può modificare né lo stato microscopico, né quello macroscopico. Calcoliamo ora il numero di stati microscopici mediante i quali può essere realizzato uno stato macroscopico del gas definito dai numeri N_i, cioè il peso statistico G di questo stato macroscopico. Il numero di modi per distribuire N_i particelle

tra Z_i stati quantici dell'i-esima banda, è uguale a

$$G_i = \frac{Z_i!}{N!(Z_i - N_i)!} \quad \text{o} \quad G_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$$

per i fermioni e per i bosoni rispettivamente. Moltiplicando tutti i G_i, troviamo il peso statistico dello stato macroscopico dell'intero gas. Dunque, per i fermioni si ha

$$G = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}, \tag{82.3}$$

e per i bosoni

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}. \tag{82.4}$$

Ora è necessario trovare le distribuzioni più probabili che corrispondono al valore massimo delle espressioni (82.3) e (82.4), tenendo conto delle condizioni supplementari (81.2) e (81.3). Supponendo che siano grandi non solo gli Z_i, ma anche tutti gli N_i, procediamo come abbiamo fatto con la statistica di Boltzmann. Applicando la formula di Stirling, troviamo l'entropia di un gas di fermioni e di un gas di bosoni:

$$S_f = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i)\ln(Z_i - N_i)] + \text{cost}, \tag{82.5}$$

$$S_b = k \sum_i [(Z_i + N_i - 1)\ln(Z_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i] + \text{cost}. \tag{82.6}$$

Dalla condizione di massimo e tenendo conto della (81.2) otteniamo

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i = 0 \quad \text{(per i fermioni)},$$

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1} dN_i = 0 \quad \text{(per i bosoni)}.$$

Queste relazioni si differenziano dalla prima relazione (81.8) solo per il fatto che al posto di $\ln N_i$ in esse figurano $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i}$ e $\ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1}$. Pertanto per analogia con la (81.9) si può subito scrivere

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i - \bar{N}_i} = Ae^{-\alpha\varepsilon_i} \quad \text{(per i fermioni)}, \tag{82.7}$$

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i + \bar{N}_i} = Ae^{-\alpha\varepsilon_i} \quad \text{(per i bosoni)}, \tag{82.8}$$

osservando che nell'ultima formula abbiamo trascurato l'unità rispetto a $Z_i + \bar{N}_i$. La costante α è determinata con l'aiuto delle stesse considerazioni termodinamiche usate nella statistica di Boltzmann. Essa risulta essere uguale alla precedente espressione (81.10). Il numero medio di particelle $\bar{n}_i$ in uno stato quantico è uguale a $\bar{N}_i/Z_i$, cioè

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1} \quad \text{(per i fermioni)}, \tag{82.9}$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1} \quad \text{(per i bosoni)}. \tag{82.10}$$

Viene qui introdotta una nuova costante μ legata ad A dalla relazione $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$. Queste sono le distribuzioni di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein.

5. Se $\bar{n}_i \ll 1$, nei denominatori delle formule (82.9) e (82.10) possono essere trascurate le unità, e allora queste formule diventano

$$\bar{n}_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} = \text{costante} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{82.11}$$

cioè si trasformano nella formula di distribuzione di Boltzmann. Quindi, *la formula di distribuzione di Boltzmann può essere utilizzata solo se sono piccoli i « numeri di occupazione » delle cellule quantiche, cioè a condizione che* $\bar{n}_i \ll 1$. Ne abbiamo già parlato alla fine del § 71. Affermare che le statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein si riconducono a quella di Boltzmann significa che, per $\bar{n}_i \ll 1$, le formule (82.9) e (82.10) si trasformano nella formula di Boltzmann (82.11). Benché i pesi statistici (82.3) e (82.4) non si trasformino nella formula (81.1), hanno importanza non i pesi statistici stessi ma i loro logaritmi, e più precisamente le differenze tra i logaritmi dei pesi statistici nei diversi stati, che definiscono i corrispondenti incrementi di entropia.

6. La costante μ è definita a partire dalla condizione di normalizzazione

$$\sum Z_i\bar{n}_i = \sum \frac{Z_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1} = N. \tag{82.12}$$

Evidentemente, essa dipende dai parametri esterni (nel nostro caso dal volume V), dalla temperatura T del gas e dal numero di particelle N. La co-

stante μ è detta *potenziale chimico del gas*. Il potenziale chimico μ è definito a meno di una costante additiva arbitraria, la stessa che serve per definire l'energia ε_i. Se conveniamo di porre uguale a zero l'energia ε_i del livello più basso allora la formula (82.2) definirà univocamente il potenziale chimico μ.

I numeri medi di occupazione $\bar{n}_i$ non possono essere negativi e ciò impone certe restrizioni sul segno di μ nel caso del gas di bosoni. Poiché l'espressione (82.10) deve essere positiva, segue $\mu \leqslant \varepsilon_i$, per tutti gli i. In particolare, per $i = 1$ otteniamo $\mu \leqslant 0$. Dunque, per i gas di bosoni il potenziale chimico è negativo o uguale a zero. Per i fermioni non esiste una simile restrizione. Per i gas che obbediscono alla statistica di Boltzmann, si ha $\mu < 0$. Infatti, la formula (82.11) ammette un segno qualsiasi per μ, ma è applicabile solo a condizione che $\bar{n}_i \ll 1$. Per $i = 1$ da questa condizione otteniamo ancora $\mu < 0$.

7. Nella fig. 73,*a* la curva continua rappresenta la distribuzione di Fermi-Dirac per $\mu > 0$. Se $T \to 0$, si ha

$$\bar{n}_i \to \begin{cases} 1, & \text{per } \varepsilon_i < \mu, \\ \dfrac{1}{2}, & \text{per } \varepsilon_i = \mu, \\ 0, & \text{per } \varepsilon_i > \mu. \end{cases}$$

Ciò vuol dire che per $T = 0$ le particelle di un gas di fermioni riempiono tutti gli stati quantici di energie $\varepsilon_i < \mu$. Gli stati a energie più grandi non sono riempiti. Si dice che per $T = 0$ il gas di fermioni si trova allo stato di *de-*

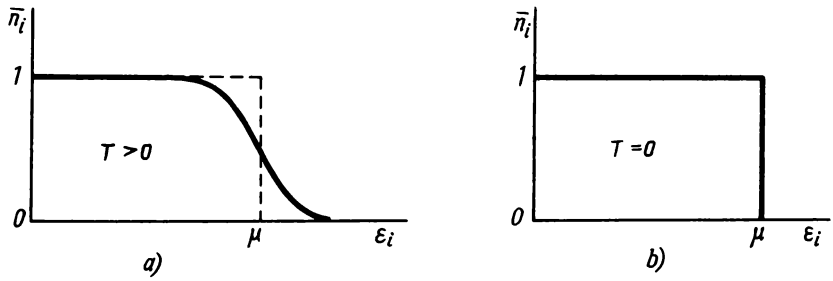

Fig. 73.

generazione completa. La curva rappresentante la corrispondente distribuzione, degenera in un rettangolo (si veda fig. 73,*b*). Non ha senso rappresentare nella stessa figura le distribuzioni di Boltzmann e di Bose-Einstein, poiché in questo caso $\mu < 0$. Nella figura 74 è rappresentato il confronto tra le distribuzioni di Fermi-Dirac, di Bose-Einstein e di Boltzmann. Un carattere interessante di degenerazione per $T = 0$ ha il gas di bosoni. Il poten-

ziale chimico del gas di bosoni per $T = 0$ deve annullarsi. Per dimostrarlo supponiamo che per $T = 0$ il potenziale chimico non si annulli ($\mu < 0$). Allora otterremmo dalla formula (82.10) un valore infinito per $\bar{n}_1$ (ricordiamo che $\varepsilon_1 = 0$). Ma ciò è impossibile perche il numero di particelle N è finito.

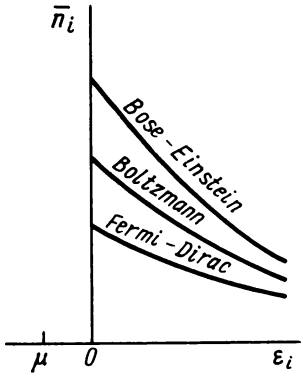

Fig. 74.

Proprio questo dimostra che per $T = 0$ deve essere $\mu = 0$. Ma allora, come si vede dalla formula (82.10), tutti i numeri di occupazione $\bar{n}_i$ per $T = 0$ si annulleranno, ad eccezione di $\bar{n}_1$. Questo significa che, *quando* $T \to 0$ *i bosoni si accumuleranno sempre più sul livello quantico inferiore* $\varepsilon_1 = 0$ *ed infine si troveranno tutti su questo livello per* $T = 0$. Questo fenomeno è stato detto *condensazione di Bose-Einstein*. È evidente che questa « condensazione » non ha niente in comune con la condensazione di un vapore in liquido.

Per applicare le distribuzioni (82.9) e (82.10) a casi concreti è necessario conoscere le espressioni per le energie ε_i ed i numeri Z_i degli stati quantici corrispondenti a queste energie. Faremo i calcoli necessari ogni volta che dovremo studiare le distribuzioni nei casi concreti.

§ 83. *Significato termodinamico del potenziale chimico*

1. Cominceremo da alcune relazioni generali della *termodinamica dei sistemi a numero variabile di particelle*. Se il numero di particelle N di un sistema può variare, nella formula (45.2) occorre aggiungere il termine $\mu^* dN$ che tiene conto della variazione d'energia interna del gas dovuta alla variazione del numero di particelle. Invece della (45.2) si deve scrivere

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu^* dN. \tag{83.1}$$

Lo stesso termine deve essere aggiunto ai secondi membri delle formule (45.3), (45.6) e (45.7). La grandezza μ^* è detta in termodinamica *potenziale*

chimico. Da questa definizione segue

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial I}{\partial N}\right)_{P,S}. \quad (83.2)$$

Tutte le grandezze termodinamiche possono essere classificate in grandezze *intensive ed estensive. Le grandezze intensive dipendono solo dallo stato interno dei corpi e non dalle loro dimensioni.* Tali sono, ad esempio, la temperatura e la pressione. *Le grandezze estensive variano proporzionalmente alla massa del sistema, a condizione che lo stato interno sia lo stesso.* Esempi di grandezze estensive sono le energie interna e libera, l'entropia, il potenziale termodinamico, ecc. Stabiliamo la forma generale della dipendenza di alcune di queste grandezze dal numero N di particelle del sistema. Cominciamo dal potenziale termodinamico Φ. Per i sistemi a numero variabile di particelle esso è funzione di T, P e N, cioè $\Phi = \Phi(T, P, N)$. Mantenendo costanti T e P, aumentiamo di α volte il numero di particelle. Φ crescerà di α volte, perciò $\alpha\Phi = \Phi(T, P, \alpha N)$. Scegliamo ora α tale che $\alpha N = 1$, cioè $\alpha = 1/N$. Si ha allora

$$\Phi = N\Phi(T, P, 1). \quad (83.3)$$

Di qui

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \Phi(T, P, 1), \quad (83.4)$$

$$\Phi = \mu^*(T, P)N. \quad (83.5)$$

Il potenziale chimico μ^* può essere in tal modo interpretato come potenziale termodinamico relativo a una sola particella.

Le altre funzioni termodinamiche non permettono di dare un'interpretazione tanto semplice del potenziale chimico. Ad esempio, per l'energia libera si può scrivere $\Psi = \Psi(T, V, N)$. Aumentando N di α volte, aumenta di α volte non solo Ψ ma anche V, cioè $\alpha\Psi = \Psi(T, \alpha V, \alpha N)$. Ponendo $\alpha = 1/N$, otteniamo

$$\Psi = N\Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right). \quad (83.6)$$

Il numero di particelle N figura non solo come fattore, ma anche come variabile, sotto il segno di funzione: $\Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right)$. Perciò $\mu^* = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} \neq$ $\neq \Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right)$.

La definizione termodinamica di μ^* non è univoca. Le grandezze U e S sono determinate a meno delle costanti additive arbitrarie U_0 e S_0 e quindi, Φ e Ψ sono definite a meno della funzione lineare della temperatura $U_0 - S_0T$. Se U_0 e S_0 non dipendessero dal numero di particelle N, la loro pre-

senza non influenzerebbe il valore di μ^*. Ma poiché U_0 e S_0 possono dipendere da N, nell'espressione per μ^* apparirà come addendo una funzione lineare arbitraria della temperatura. Per rendere univoca la definizione di μ^* è necessario fissare gli zeri delle scale dell'energia e dell'entropia.

2. Passando alle statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein, utilizzeremo le espressioni per l'entropia (82.5) e (82.6). Le costanti che compaiono in queste espressioni, non sono importanti, poiché non dipendono dal numero di particelle N. Per esempio, calcoliamo il potenziale chimico μ^* di un gas di fermioni. Per farlo è più comodo utilizzare l'energia libera Ψ. Varieremo il numero di particelle N del sistema, mantenendo costanti T e V e calcoliamo il corrispondente incremento $d\Psi$ dell'energia libera. Dato che il volume V resta costante e le particelle non interagiscono tra loro, nella variazione di N i livelli energetici ε_i ed i corrispondenti numeri Z_i non varieranno; varieranno solo i numeri di occupazione N_i. Pertanto l'incremento d'entropia, dato dalla (82.5), è

$$dS = -k \sum_i \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i.$$

Allo stato d'equilibrio vale la relazione (82.7), dalla quale segue $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} = \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}$ (essendo $A = e^{-\frac{\mu}{kT}}$). Dunque,

$$dS = -k \sum_i \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \overline{dN_i}.$$

La somma $\Sigma \varepsilon_i d\bar{N}_i$ dà l'incremento di energia interna dU. Inoltre, si ha $\Sigma dN_i = d\Sigma N_i = dN$. Si ottiene in definitiva

$$T\,dS = -\mu dN + dU,$$

o

$$d\Psi = \mu\, dN.$$

Di qui

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \tag{83.7}$$

Lo stesso vale anche per statistica di Bose-Einstein. Abbiamo dunque dimostrato che nelle distribuzioni (82.9) e (82.10) μ è il potenziale chimico nel suo *significato termodinamico*.

§ 84. *Teorema di Nernst*

1. Nel 1906 Nernst (1864-1941) ha scoperto empiricamente una nuova legge fondamentale della termodinamica che è stata chiamata *teorema di Nernst*. Il teorema di Nernst non può essere logicamente dedotto dagli altri

principi della termodinamica e perciò viene chiamato spesso *terzo principio della termodinamica*. Omettiamo la formulazione iniziale del teorema, enunciata da Nernst stesso, perché essa presenta solo un interesse storico. Riportiamo subito il moderno enunciato generalizzato di questo teorema, formulato da Planck.

Il contenuto del teorema di Nernst può essere sintetizzato in due affermazioni. La prima affermazione dice che *avvicinandosi allo zero assoluto, l'entropia tende ad un determinato limite finito*; pertanto ha senso parlare di *entropia di un corpo allo zero assoluto*. La non banalità di quest'affermazione sarà evidente se ricorriamo alla definizione termodinamica di entropia

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{\delta Q}{T} \,. \tag{84.1}$$

(Ricordiamo che l'integrale è preso lungo un cammino arbitrario che fa passare il sistema in modo quasi-statico da uno stato iniziale (nullo) a quello finale.) Nell'espressione sotto il segno di integrale la temperatura figura al denominatore e perciò non è evidente se l'integrale è convergente o no per $T \to 0$. Tutto dipende dal comportamento di δQ vicino allo zero assoluto. La prima parte del teorema di Nernst afferma appunto che *l'integrale è convergente*.

La seconda affermazione del teorema di Nernst è che *allo zero assoluto tutte le trasformazioni che fanno passare il sistema da uno stato d'equilibrio ad un altro, evolvono senza variazione d'entropia*. Da quest'asserzione segue che il limite al quale tende l'integrale (84.1) per $T \to 0$ non dipende dallo stato finale del sistema.

Riunendo entrambe le affermazioni, si può formulare il teorema di Nernst come segue. *Avvicinandosi allo zero assoluto, l'incremento di entropia $S - S_0$ tende ad un limite finito ben determinato che non dipende dai valori che assumono i parametri che caratterizzano lo stato del sistema* (ad esempio, dal volume, dalla pressione, dallo stato d'aggregazione ecc.).

Il teorema di Nernst si applica solo a stati d'equilibrio termodinamico del sistema, e non è valido per stati di non equilibrio e metastabili. Come esempio abbiamo i corpi solidi amorfi, (tipico il vetro) che sono sistemi non all'equilibrio termodinamico, ma evolvono verso uno stato d'equilibrio termodinamico (cristallino) molto lentamente (questo processo dura anni ed in certi casi anche decine e centinaia di anni). Proprio in questo senso essi sono metastabili. Quando si dice che non si può applicare ad essi il teorema di Nernst, si intende che questi corpi si trovano in un termostato raffreddato allo zero assoluto, e che l'equilibrio termico è stato raggiunto. A rigor di termini, la nozione di temperatura non è applicabile a stati privi d'equilibrio, in particolare, a quelli metastabili. Il termostato si trova allo zero assoluto e non il corpo stesso. Se la temperatura venisse concepita solo

in senso rigorosamente termodinamico, sarebbero superflue, nella formulazione del teorema di Nernst, le indicazioni concernenti il non equilibrio o la metastabilità di uno stato.

Se *si conviene* di porre uguale a zero l'entropia di tutto il sistema che si trova in uno stato d'equilibrio allo zero assoluto di temperatura, la definizione di entropia diventa perfettamente univoca. L'entropia definita in questo modo è detta *entropia assoluta*. Il teorema di Nernst può essere allora enunciato come segue. *Avvicinandosi allo zero assoluto, l'entropia assoluta di un sistema tende a zero indipendentemente dai valori che assumono in questo caso tutti i parametri caratterizzanti lo stato del sistema*. È però da sottolineare che, contrariamente ad un'opinione molto diffusa tale scelta della costante additiva nell'espressione dell'entropia non è altro che *pura convenzione*. L'entropia, per la sua stessa essenza, è sempre definita a meno di una costante additiva arbitraria. Il contenuto reale del teorema di Nernst non è in nessun modo legato alla scelta di questa costante ed è completamente riassunto nelle due affermazioni che sono state enunciate sopra.

2. Essendo inaccessibile lo zero assoluto, si può giudicare della correttezza del teorema di Nernst solo in base al comportamento delle sostanze in prossimità dello zero assoluto di temperatura. Consideriamo alcune conseguenze del teorema di Nernst, che lo giustificano.

Dalla prima affermazione del teorema di Nernst segue che, avvicinandosi allo zero assoluto, i calori specifici C_P e C_V di tutti i corpi debbono tendere a zero. Infatti supponiamo che, ad esempio, la pressione resti costante. Allora $\delta Q = C_P(T')dT'$. Il teorema di Nernst afferma che l'integrale

$$\int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T \frac{C_P(T')}{T'}\, dT'$$

è convergente. Ma ciò può avvenire solo se, per $T = 0$, il calore specifico C_P si annulla. In caso contrario si potrebbe trovare un intervallo di temperatura $0 \leqslant T' \leqslant T$ in cui il calore specifico C_P sarebbe ovunque diverso da zero e quindi avrebbe in tutto l'intervallo lo stesso segno. Sia C il valore minimo del modulo della grandezza C_P in questo intervallo. Allora l'integrale precedente non potrebbe essere in modulo minore dell'integrale

$$\int_0^T \frac{C}{T'}\, dT' = C \int_0^T \frac{dT'}{T'},$$

il quale è logaritmicamente divergente. Quindi, dovrebbe essere divergente anche l'integrale di partenza $\int \frac{C_P}{T'}\, dT'$, ma ciò contraddice il teorema di

Nernst. Proprio questa contraddizione dimostra la nostra affermazione concernente C_P. In modo analogo si dimostra che il calore specifico C_V deve comportarsi come C_P.

Le conseguenze ottenute dimostrano che le capacità termiche delle sostanze debbono necessariamente dipendere dalla temperatura. La teoria classica della capacità termica implica al contrario l'indipendenza del calore specifico dalla temperatura (si vedano §§ 66 e 68). Pertanto *il teorema di Nernst non può essere interpretato nel senso della fisica classica*.

3. Consideriamo ora le conseguenze della seconda affermazione del teorema di Nernst. A questo scopo utilizzeremo le relazioni termodinamiche

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Dal teorema di Nernst segue che allo zero assoluto i primi membri di queste relazioni si annullano. Debbono essere uguali a zero quindi anche i secondi membri, e perciò

$$\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \to 0,$$
$$\frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \to 0. \tag{84.2}$$

Ciò significa che *avvicinandosi allo zero assoluto, debbono tendere a zero il coefficiente di dilatazione termica ed il coefficiente termico di pressione per tutti i corpi*.

Ma dall'equazione di Clapeyron segue che entrambi i coefficienti della (84.2) debbono restare costanti fino allo zero assoluto, il che contraddice il teorema di Nernst. Ne segue che a temperature molto basse l'equazione di Clapeyron cessa di essere verificata, persino nei casi in cui le forze d'interazione tra le molecole di gas sono piccole a piacere. Inoltre, dalla seconda formula della (84.2) è evidente che vicino allo zero assoluto la pressione del gas non dipende praticamente dalla temperatura ed è funzione solo della densità. Quando ciò avviene, si dice che *il gas si trova in uno stato di degenerazione* ed i gas stessi sono detti *degeneri*. Un esempio di gas degenere è il gas di elettroni liberi nei metalli a temperature ordinarie (si veda § 71). La statistica di Boltzmann è inapplicabile ai gas degeneri. Questi gas obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac o alla statistica di Bose-Einstein, a seconda che siano composti di fermioni o di bosoni.

L'energia interna di un gas degenere non dipende praticamente dalla temperatura e dipende solo dalla sua densità. Infatti, conformemente alla termodinamica si ha

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Le grandezze T e $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ tendono a zero quando $T \to 0$. La pressione P di un gas degenere, come abbiamo visto, non dipende praticamente dalla temperatura. Pertanto la derivata $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ e con essa anche l'energia interna U diventano funzioni solo della densità. A ciò è legata la circostanza che il gas elettronico nei metalli a temperature ordinarie non contribuisce praticamente alla capacità termica.

4. Il teorema di Nernst può essere spiegato se ricorriamo all'interpretazione probabilistica dell'entropia, secondo la formula di Boltzmann (80.5). Per farlo è necessario calcolare il peso statistico dello stato del sistema allo zero assoluto. L'approccio classico non può essere utilizzato, poiché esso condurrebbe sicuramente ad una contraddizione con il teorema di Nernst. Questo è dovuto al fatto che la meccanica classica, anche allo zero assoluto, ammette una serie continua di stati dinamici del sistema. È necessario quindi l'approccio quantico. Conveniamo d'intendere come stato quantico lo stato dell'intero sistema, che supporremo essere un sistema chiuso. Allo zero assoluto l'energia del sistema è minima. Il numero di stati quantici del sistema è in questo caso uguale o all'unità, se il livello d'energia minimo non è degenere, o ad un numero intero uguale alla molteplicità del livello, se questo è degenere. Poiché il numero di stati è uguale al peso statistico, l'entropia, secondo la formula di Boltzmann (80.5), assume *un valore finito*. Questa è la spiegazione della prima affermazione del teorema di Nernst. Passiamo ora alla seconda parte di questo teorema. Se variano i parametri esterni, ad esempio, il volume o la pressione del sistema, variano lo stato quantico e l'energia del sistema. I livelli multipli possono venire parzialmente o completamente separati in livelli semplici, i livelli semplici possono unirsi in un livello multiplo, ma *il numero totale di livelli semplici resta costante*. Ogni sistema in equilibrio termodinamico allo zero assoluto occupa il più basso livello energetico, poiché tutti gli altri livelli sono inaccessibili. Se la molteplicità di questo livello non varia facendo variare i parametri esterni, resta costante il peso statistico e con esso anche l'entropia del sistema, come richiede la seconda parte del teorema di Nernst. Se invece varierà la molteplicità del livello zero, avrà luogo anche una certa variazione d'entropia, ma questa variazione è trascurabile. Ad esempio, se al posto di un livello semplice ne compaiono due, il peso statistico aumenterà di 2 volte e l'entropia riceverà un incremento $\Delta S = k \ln 2$. Quest'incremento è trascurabile data la piccolezza della costante k di Boltzmann. Se la molteplicità del livello zero variasse di 10^{20} volte, la variazione d'entropia sarebbe uguale solo a $\Delta S = 20k \ln 10 \approx 46k$. Questa è una quantità ancora assolutamente trascurabile. Se la temperatura aumenta, il sistema può occupare livelli energetici ad energia maggiore. Aumenta bruscamente il peso statistico dello stato macroscopico e l'entropia comincia ad aumentare.

Problema.

Trovare i pesi statistici d'un gas di fermioni e d'un gas di bosoni allo zero assoluto. Dimostrare che questi gas verificano il teorema di Nernst.

Soluzione. Sia $T = 0$. Nel caso di un gas di fermioni esiste un livello energetico (di numero $i = n$) che gode delle seguenti proprietà. I livelli energetici di numeri $i < n$ sono tutti riempiti, quelli di numeri $i > n$ sono tutti liberi. Il livello di numero $i = n$ è riempito parzialmente (o in casi particolari completamente). Per i livelli occupati $N_i = Z_i$, per quelli non occupati $N_i = 0$. In entrambi i casi tutti i fattori del prodotto (82.3), escluso quello n-esimo, sono uguali all'unità. Il fattore con indice n è diverso dall'unità solo se il corrispondente livello è occupato parzialmente. Dunque,

$$G_{\mathrm{F-D}} = \frac{Z_n!}{N_n!(Z_n - N_n)!}. \tag{84.3}$$

Analogamente per un gas di bosoni

$$G_{\mathrm{B-E}} = \frac{(Z_1 + N - 1)!}{N!(Z_1 - 1)!}. \tag{84.4}$$

Se varia il volume del gas, varia anche l'energia dei livelli energetici, ma i numeri Z_1, Z_n, N_n, nonché il numero totale di particelle N, restano costanti. Restano quindi invariati i pesi statistici e l'entropia del gas. Si può arrivare direttamente alla stessa conclusione dalle formule (82.3) e (82.4) senza ridurle alle forme (84.3) e (84.4). Il gas quantico (ma non quello classico) di Boltzmann soddisfa anch'esso il teorema di Nernst. Ma questa osservazione ha un carattere puramente formale, poiché allo zero assoluto la statistica di Boltzmann non è applicabile.

§ 85. *Teoria quantistica dei calori specifici di Einstein*

1. La teoria quantistica in linea di principio ha superato le difficoltà incontrate dalla teoria classica nell'interpretazione dei calori specifici dei corpi. Da un punto di vista qualitativo questa questione è stata già esaminata nel § 69. Ora consideriamola da un punto di vista quantitativo. Assimiliamo un corpo ad un sistema di N molecole le cui reciproche interazioni siano deboli, ed applichiamo ad esso la legge di distribuzione di Boltzmann (81.13), supponendo che i livelli energetici siano discreti. L'energia media rapportata ad una molecola allo stato di equilibrio termodinamico è data dall'espressione

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum N_i \varepsilon_i.$$

Tenendo conto della formula (81.13) e della condizione di normalizzazione $\sum N_i = N_0 \sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = N$, otteniamo

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Sigma \varepsilon_i g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}}{\Sigma g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}},$$

ossia

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z), \tag{85.1}$$

dove è stata introdotta la notazione

$$Z = \sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} . \tag{85.2}$$

L'espressione (85.2) è detta *somma statistica* o *somma degli stati*, ed ha notevole importanza.

2. A titolo d'esempio consideriamo un sistema di oscillatori armonici unidimensionali. I livelli d'energia di un oscillatore armonico sono semplici e sono determinati dalla formula

$$\varepsilon_i = (i + 1/2)h\nu \tag{85.3}$$

(si veda § 69). La somma di stati risulta da

$$Z = e^{-\alpha\frac{h\nu}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\alpha h\nu} = \frac{e^{-\frac{\alpha h\nu}{2}}}{1 - e^{-\alpha h\nu}} ,$$

e l'energia media di ogni oscillatore vale

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} . \tag{85.4}$$

Nell'ultimo addendo abbiamo sostituito α con $1/(kT)$.

Il termine $h\nu/2$ è *l'energia al punto zero* dell'oscillatore armonico. Essa non dipende dalla temperatura e non ha nessun rapporto con l'agitazione termica. Nella teoria dei calori specifici questa energia può essere trascurata. Se lo facciamo, otteniamo

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} . \tag{85.5}$$

Questa formula è stata ottenuta per la prima volta da Planck nel corso delle sue ricerche sulla teoria dell'emissione termica dei corpi. Se $h\nu \ll kT$, il che avviene ad alte temperature, allora $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$. In quest'approssimazione la (85.5) si converte nella formula classica

$$\bar{\varepsilon} = kT. \tag{85.6}$$

Questo risultato è evidente, poiché per $kT \gg h\nu$ sono eccitati molti livelli energetici e il loro carattere discreto diventa inessenziale.

3. La formula (85.5) è stata posta da Einstein a base della teoria quantistica dei calori specifici dei solidi. Inoltre Einstein utilizzava lo stesso mo-

dello di corpo solido adottato dalla teoria classica. Gli atomi del reticolo cristallino sono stati considerati come oscillatori armonici a tre gradi di libertà che eseguono oscillazioni termiche attorno alle posizioni d'equilibrio con la stessa frequenza ν. Ad ogni grado di libertà corrisponde un'energia media di oscillazione termica uguale a $\bar{\varepsilon}$, e $3\bar{\varepsilon}$ per un atomo. L'energia interna di una mole è

$$U = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{85.7}$$

dove N è il numero di Avogadro. Di qui otteniamo il calore specifico atomico del reticolo cristallino dei solidi

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} e^{\frac{h\nu}{kT}}. \tag{85.8}$$

Questa è la *formula di Einstein*. Ad alte temperature, quando $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$, essa si converte nella formula classica

$$C_V = 3R.$$

Nell'altro caso limite, cioè per basse temperature, quando $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, si può trascurare l'unità al denominatore ed ottenere

$$C_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{85.9}$$

Per $T \to 0$ le espressioni (85.8) e (85.9) tendono a zero come richiede il teorema di Nernst.

4. Osserviamo che l'accordo tra teoria ed esperienza ha solo un carattere qualitativo. Secondo le formule (84.8) e (84.9) per $T \to 0$ il calore specifico C_V tende verso zero troppo rapidamente secondo una legge esponenziale. L'esperienza mostra che in realtà il calore specifico C_V tende a zero secondo una legge di potenze, cioè più lentamente. Ad altre temperature la formula di Einstein concorda con l'esperienza solo qualitativamente. Ma questi scarti sono legati non alla sostanza della teoria quantistica, ma alla semplificazione dei calcoli basata sull' ipotesi che tutti gli oscillatori armonici vibrino ad una stessa frequenza. In realtà il reticolo cristallino deve essere considerato come un sistema di particelle intimamente legate dalle loro interazioni mutue. Le piccole oscillazioni di questo sistema sono la risul-

tante della sovrapposizione di molte oscillazioni armoniche di diverse frequenze. Il numero di frequenze è molto grande, dell'ordine del numero di gradi di libertà del sistema. Calcolando i calori specifici, i corpi possono essere considerati come un sistema di oscillatori armonici che vibrano a differenti frequenze. Il problema si riduce al calcolo di queste frequenze, cioè al calcolo del cosiddetto *spettro di frequenze*. Su ciò ha attirato l'attenzione Einstein stesso.

Il problema dello spettro di frequenze di un reticolo cristallino fu oggetto delle ricerche da parte di Debye (1884-1966), di Born (1882-1971) e di Karman (1881-1963). Born e Karman trattarono questo problema dal punto di vista atomistico, il che lo rese molto difficile. Debye semplificò il problema. *A basse temperature il contributo principale al calore specifico è dato da vibrazioni di basse frequenze alle quali corrispondono piccoli quanti d'energia*. Praticamente solo queste vibrazioni termiche di bassa frequenza risultano eccitate a basse temperature, mentre le vibrazioni di frequenza elevata, a cui corrispondono grandi quanti d'energia, non sono eccitate. Ma lo spettro delle basse frequenze delle vibrazioni termiche di un solido può essere calcolato con precisione sufficiente con metodi di *meccanica dei mezzi continui*, trascurando la struttura atomica del solido. In questo caso i calcoli diventano sufficientemente semplici. Procedendo in questo modo Debye ha costruito una semplice teoria dei calori specifici dei solidi che si accorda particolarmente bene con l'esperienza a basse temperature. Secondo questa teoria, *in prossimità dello zero assoluto, la capacità termica del reticolo cristallino di un solido è proporzionale al cubo della temperatura assoluta*. Questo risultato si dice *legge dei cubi di Debye*. Non possiamo qui approfondire ulteriormente queste questioni.

La teoria di Einstein è applicabile anche al *calore specifico oscillatorio* dei gas bi- e poliatomici. In modo assolutamente analogo può anche essere costruita la teoria del *calore specifico rotatorio*. In questo caso i calcoli sono un po' più difficili il che è dovuto ad una struttura più complessa dello spettro energetico.

5. Nei metalli, oltre al reticolo cristallino, costituito da ioni, si hanno anche *elettroni liberi*. In un modello elementare questi elettroni vengono assimilati ad *un gas elettronico perfetto*. Questo può essere fatto poiché le forze d'attrazione elettriche, agenti sugli elettroni da parte degli ioni a cariche positive, sono in media compensate dalle forze di repulsione tra gli stessi elettroni. In questo modello tutta l'energia del gas elettronico è cinetica, e quindi è valida l'equazione della teoria cinetica dei gas (59.8), cioè

$$PV = 2/3\, E. \tag{85.10}$$

Ma, come è stato già menzionato nel § 69, gli elettroni non contribuiscono al calore specifico. Una spiegazione formale di questo fenomeno è stata già data nel § 84 con l'aiuto del teorema di Nernst. Riportiamo ora una spiegazione più dettagliata, la spiegazione statistica. Il gas elettronico

nei metalli è sempre degenere, poiché le temperature di degenerazione, per tutti i metalli, sono di decine di migliaia di gradi (si veda § 71). Allo zero assoluto la distribuzione degli elettroni tra gli stati quantici è rappresentata da un rettangolo (si veda la fig. 73,*b*). Gli elettroni eseguono dei moti quantizzati molto intensi ma non partecipano assolutamente all'agitazione termica. L'energia E di questo moto quantizzato e la pressione P dipendono solo dalla concentrazione di elettroni. Ciò è approssimativamente valido anche nel caso in cui la temperatura T sia diversa da zero, poiché per la maggior parte degli elettroni la distribuzione è analoga a quella della fig. 73, *a*. Quindi, questi elettroni non partecipano all'agitazione termica e non influenzano il calore specifico. La distribuzione « rettangolare » degli elettroni è violata solo all'interno di una banda energetica molto sottile in prossimità della frontiera $\varepsilon = \mu$. Lo spessore di questa banda è dell'ordine dell'energia di agitazione termica kT. Solo questi elettroni periferici partecipano all'agitazione termica e contribuiscono all'energia E e alla pressione P; questo contributo dipende dalla temperatura. Sono proprio questi elettroni che determinano l'esistenza del calore specifico del gas elettronico. Ma essendo pochi gli elettroni di frontiera, è piccolo anche questo contributo. I calcoli mostrano che *il calore specifico del gas elettronico dipende linearmente dalla temperatura,* cioè è dato da

$$c_{el} = \gamma T,$$

dove γ = costante.

In modo analogo si può dimostrare che anche la capacità termica di un gas di bosoni degenere è piccola e tende a zero per $T \to 0$. La particolarità di questo caso è che per $T = 0$ tutte le particelle di gas s'accumulano sul livello più basso, ad energia uguale a zero. Perciò con $T = 0$ s'annullano non solo l'energia cinetica, ma anche la pressione del gas di bosoni.

VII. FENOMENI DI TRASPORTO NEI GAS

§ 86. *Lunghezza media del percorso libero*

1. La velocità media di agitazione termica delle molecole di un gas è data dalla formula (73.6). A temperatura ambiente essa è dell'ordine della velocità di una pallottola di fucile. Ad esempio, a 0° C le molecole d'idrogeno, d'azoto e d'ossigeno hanno velocità media $\bar{v}$ uguale rispettivamente a 1700 m/s, 455 m/s e 425 m/s. Nel periodo iniziale dello sviluppo della teoria cinetica, valori della velocità tanto grandi parevano impossibili ad alcuni fisici. Se le velocità delle molecole sono tanto grandi, dicevano questi fisici, allora l'odore di una sostanza profumata dovrebbe propagarsi praticamente in modo istantaneo da una estremità all'altra di un locale. In realtà, se non ci sono correnti di convezione nell'aria, l'odore può impiegare per superare queste distanze molti minuti e persino ore. La propagazione degli odori avviene mediante un lento *processo di diffusione*.

Per dimostrare la lentezza del processo di diffusione nei gas si può prendere un cilindro di vetro coperto nella parte superiore da una rete metallica. Lungo l'asse del cilindro viene messo un bastoncino di vetro sul quale, a distanze uguali, sono attaccate 10 striscie di carta filtrante inumidite con fenolftaleina. Sopra la rete viene posto un battufolo di ovatta inumidita con idrossido d'ammonio. L'ammoniaca che si sviluppa diffonde verso il basso. La diffusione è osservata dall'arrossamento della carta filtrante. Entro 1-2 minuti comincia a diventare rossa la striscia superiore, mentre la striscia più bassa comincia ad arrossare press'a poco dopo 20 min. L'ammoniaca è più leggera dell'aria e perciò la sua propagazione verso il basso è dovuta solo alla diffusione. Il cilindro di vetro serve per eliminare le correnti d'aria.

La diffusione nei liquidi procede molto più lentamente, benché le velocità di agitazione termica, in questo caso, siano uguali a quelle nei gas e nei solidi. Un cilindro di vetro alto e stretto viene riempito con acqua distillata e poi deponiamo cautamente sul fondo alcuni cristalli di solfato di rame (mediante un tubo speciale); i cristalli cominciano a disciogliersi ed inizia il processo di diffusione. Per poterla osservare a vista, è necessario attendere alcuni giorni. Per ottenere una soluzione omogenea in tutta l'altezza di cilindro, occorrono alcuni mesi. Nei solidi la diffusione procede ancor più lentamente e per la sua identificazione bisogna ricorrere a metodi speciali.

L'uguaglianza della temperatura tra le differenti parti di un gas, riscaldato per conducibilità termica in modo non uniforme, o l'uguaglianza di velocità del moto macroscopico di un gas mediante forze d'attrito interno, sono processi che richiedono tempi confrontabili con quelli del processo di diffusione.

2. La lentezza della diffusione e di fenomeni analoghi è stata attribuita da Clausius alle *collisioni tra molecole*. Una molecola di gas non sempre si muove in modo libero, ma subisce collisioni con altre molecole, pertanto essa si muove liberamente solo tra due collisioni consecutive. Nell'istante di collisione la velocità della molecola subisce una brusca variazione sia in modulo, sia in direzione. Come risultato, la traiettoria della molecola, anziché rettilinea, è una linea spezzata costituita da un grande numero di segmenti. Le molecole vanno e vengono in tutti i sensi in modo disordinato ed il loro spostamento in avanti procede in modo relativamente lento. Per una descrizione quantitativa del fenomeno, Clausius ha introdotto la nozione di *cammino libero medio*, cioè la distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni consecutive.

Per calcolare il cammino libero medio utilizzeremo il *modello delle palle rigide*. Tra due urti successivi, le molecole-palle si muovono per inerzia in modo rettilineo ed uniforme. Negli istanti di collisione, tra le molecole agiscono forze di repulsione molto grandi, che variano le loro velocità in modulo ed in direzione. S'intende che tale modello grossolano riflette solo in parte i dettagli dei fenomeni che avvengono nelle collisioni. Le molecole possono per esempio scindersi in atomi ed unirsi, gli atomi possono ionizzarsi, passare in stati eccitati ecc. Noi non terremo alcun conto di questi effetti. Il modello delle palle rigide può descrivere in modo approssimativamente corretto solo i *processi di diffusione* delle molecole, processi che producono variazioni della velocità e della direzione di moto in conseguenza delle collisioni mutue e con le pareti del recipiente in cui è contenuto il gas.

Per semplificare i calcoli supponiamo che una sola molecola si muova a velocità costante v, e tutte le altre molecole siano immobili. Chiameremo A la molecola in moto. Immaginiamo che alla molecola A sia associata una sfera rigida S concentrica e di raggio doppio di quello della molecola: chiamiamola *sfera di protezione* della molecola A. Nell'istante di collisione la distanza tra i centri delle molecole è uguale al diametro d di una molecola. Quindi, in questo istante il centro della molecola immobile, urtata dalla molecola A, risulterà sulla superficie della sfera di protezione di quest'ultima. Evidentemente esso non può penetrare all'interno di questa sfera. Tra due collisioni consecutive della molecola A, la sua sfera di protezione descrive un cilindro la cui lunghezza è proprio il cammino libero della molecola A. La superficie descritta col passar del tempo dalla sfera di protezione è composta di cilindri (fig. 75). Per brevità chiameremo questa superficie cilindro spezzato. Se il centro di un'altra molecola si trova all'interno o sulla superficie laterale di questo cilindro, essa entrerà in collisione con la molecola A. Nel caso contrario la collisione non avrà luogo. Sia V il volume di un cilindro spezzato descritto dalla sfera S nell'unità di tempo. Il numero medio z di collisioni per unità di tempo della molecola in moto con altre molecole è uguale al numero medio di queste ultime contenute nel vo-

lume V, cioè $z = Vn$, dove n è il numero di molecole per unità di volume. Supponiamo che la lunghezza del cammino libero medio λ sia molto grande rispetto al diametro $2d$ della sfera di protezione. Allora si possono trascurare quelle parti del volume V che si sovrappongono nelle fratture del cilindro, cioè calcolando il volume V come se il cilindro fosse retto e la sua

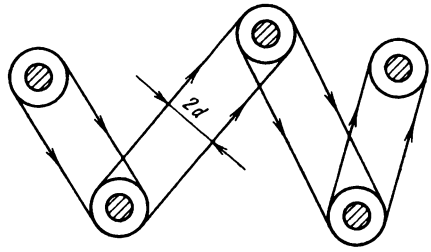

Fig. 75.

altezza uguale alla velocità v della molecola. In quest'approssimazione $V = \sigma v$, dove $\sigma = \pi d^2$ è l'area della sezione retta del cilindro. Quindi,

$$z = n\sigma v. \tag{86.1}$$

Il cammino percorso dalla molecola A nell'unità di tempo, è uguale a v. Dividendolo per il numero medio di collisioni z, troveremo la lunghezza media del cammino libero della molecola:

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}. \tag{86.2}$$

I ragionamenti che abbiamo applicato per stabilire le formule (86.1) e (86.2) mostrano che si potrebbero considerare puntiformi tutte le molecole con le quali entra in collisione la molecola A, il cui raggio dovrebbe essere doppio. La molecola A sarà dunque sostituita con la sua sfera di protezione. Tale sostituzione può essere considerata come un artificio di calcolo destinato a tener conto delle dimensioni finite delle molecole che si urtano. Questo procedimento sarà utilizzato nel paragrafo seguente nell'introduzione della nozione di sezione d'urto.

Le formule (86.1) e (86.2) non sono esatte poiché esse sono fondate sull'ipotesi che si muova solo una molecola e tutte le altre siano immobili. Un calcolo rigoroso è stato fatto da Maxwell, tenendo conto della distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole. Maxwell ha ottenuto:

$$z = \sqrt{2}n\sigma\bar{v} = 1{,}41n\sigma\bar{v}, \tag{86.3}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{0{,}707}{n\sigma}. \tag{86.4}$$

Le espressioni (86.3) e (86.4) si differenziano dalle formule approssimate (86.1) e (86.2) solo per coefficienti numerici vicini all'unità. Questi fatto-

ri non sono molto importanti in calcoli effettuati con una precisione dello stesso ordine. Tale situazione ha luogo nella teoria dei *fenomeni di trasporto: diffusione, attrito interno* e *conducibilità termica*, che esporremo. Data la complicazione della teoria esatta di questi fenomeni, dobbiamo ricorrere a calcoli approssimati, spesso sufficientemente grossolani. In questi calcoli non è essenziale conservare fattori numerici come $\sqrt{2}$ e $1/\sqrt{2}$, come di solito si fa. Le formule semplificate (86.1) e (86.2) forniscono non solo gli ordini corretti di grandezza, ma, il che è particolarmente importante, conducono alla dipendenza corretta del numero di collisioni e della lunghezza del cammino libero dalla concentrazione e dalle dimensioni delle molecole.

3. Maxwell stesso ha ottenuto le formule (86.3) e (86.4) eseguendo calcoli molto complicati e laboriosi. Tuttavia esse possono essere dedotte dalle formule (86.1) e (86.2) con ragionamenti molto semplici quasi senza calcoli, giustificando bene l'apparizione del fattore $\sqrt{2}$ che diventa particolarmente chiara. Riportiamo la corrispondente dimostrazione.

Nello studio di un processo di urto, ciò che interessa non è la velocità assoluta di una molecola A considerata ma la sua velocità *rispetto alla molecola con la quale essa entra in collisione*. Consideriamo un gruppo di molecole che si muovono tutte rispetto alla molecola A ad una stessa velocità relativa $v_{i\,\mathrm{rel}}$. Sia n_i il numero di molecole per unità di volume. Il numero di collisioni z_i della molecola A con le molecole del gruppo considerato, nell'unità di tempo, è data dalla formula (86.1) $z_i = n_i \sigma v_{i\,\mathrm{rel}}$. Il numero totale di urti della molecola A con tutte le altre molecole può essere trovato calcolando la somma di questa espressione estesa a tutti i gruppi di velocità, cioè a tutti i valori dell'indice i:

$$z = \sum_i n_i \sigma v_{i\,\mathrm{rel}}.$$

Introducendo la velocità relativa media

$$\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \frac{1}{n} \sum n_i v_{i\,\mathrm{rel}},$$

si ottiene

$$z = n\sigma \bar{v}_{\mathrm{rel}}, \tag{86.5}$$

e quindi

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_{\mathrm{rel}}} \frac{1}{n\sigma}. \tag{86.6}$$

Il problema è stato ricondotto al calcolo della velocità relativa media $\bar{v}_{\mathrm{rel}}$ di una molecola rispetto a tutte le altre.

4. Per risolvere questo problema daremo un'altra interpretazione della legge di distribuzione delle velocità di Maxwell. Nell'interpretazione precedente *la legge dava la distribuzione delle velocità di tutte le molecole del gas nello stesso istante*, ma essa può essere considerata come *una legge di distribuzione delle velocità di una stessa molecola* (ad esempio, della molecola A) in istanti differenti. Utilizziamo la seguente interpretazione. Siano $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_N$ le velocità che la molecola A assume dopo ciascun urto. Se il numero N tende all'infinito, queste velocità saranno distribuite secondo la legge di Maxwell. Ciò segue direttamente dall'equivalenza di tutte le molecole e dal carattere caotico dell'agitazione termica. Negli istanti di collisione, sulla molecola A agiscono le forze $F_1, F_2, \ldots$ che variano in modo disordinato. Proprio queste forze implicano lo stabilirsi della distribuzione maxwelliana delle velocità negli istanti considerati. Con $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_N$ intendiamo le velocità rispetto ad un sistema di riferimento in cui il gas è a riposo. Introduciamo ora le velocità della molecola A rispetto a tutte le

altre molecole, velocità che essa aveva negli intervalli tra le collisioni successive. Indichiamo con $v_{1\,\mathrm{rel}}$ la velocità della molecola A, dopo la collisione *rispetto alla prima molecola urtata*, $v_{2\,\mathrm{rel}}$ la velocità dopo la collisione *rispetto alla seconda molecola urtata*, ecc. Come è noto dalla meccanica, considerando il moto relativo di due particelle, una di esse può sempre essere considerata immobile. Il moto relativo della seconda particella, (ad esempio della particella A) è formalmente descritto con l'equazione di Newton, come in un sistema di riferimento immobile. In questo caso le forze $F_1, F_2, \ldots$ restano uguali, ma la massa della particella A deve essere sostituita con la massa ridotta. Se le molecole sono identiche ($m_1 = m_2 = m$), la massa ridotta è uguale a $\dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \dfrac{m}{2}$; quindi nel moto relativo tutto procede come se la massa della molecola fosse dimezzata. Dato che le forze $F_1, F_2, \ldots$ e gli istanti in cui esse agiscono restano gli stessi, le accelerazioni relative della molecola A saranno due volte più grandi delle sue accelerazioni in un sistema di riferimento fisso. Di qui segue direttamente che *la distribuzione delle velocità relative delle molecole deve essere maxwelliana*. Ma, essendo la massa efficace della molecola nel moto relativo due volte più piccola di m, tutte le velocità medie risulteranno $\sqrt{2}$ volte più grandi rispetto alle corrispondenti velocità assolute. In particolare, $\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \sqrt{2}\bar{v}$, e le formule (86.5) e (86.6) si convertono nelle (86.3) e (86.4).

5. Consideriamo ora un caso più importante in cui le molecole che si urtano sono differenti. Supponiamo che una molecola della specie 1 di massa m_1 e di raggio r_1 si muova in un mezzo costituito da molecole della specie 2 di masse m_2, di raggi r_2 e di concentrazione n_2. Se le molecole della specie 2 fossero immobili, rimarrebbero valide le formule (86.1) e (86.2), a condizione di sostituire z con $\bar{z}_{12}$, n con n_2, v con $\bar{v}_1$ e σ con $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$. La sfera di protezione della molecola 1 è la sfera concentrica di raggio $d = r_1 + r_2$. Teniamo ora conto della distribuzione delle velocità, utilizzando le formule (86.5) e (86.6). In base a quanto detto sopra, la velocità relativa media $\bar{v}_{\mathrm{rel}}$ e la velocità media v_1 della molecola 1 sono inversamente proporzionali a $\sqrt{\mu}$ e $\sqrt{m_1}$, cioè

$$\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \bar{v}_1 \sqrt{\frac{m_1}{\mu}} = \bar{v}_1 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}.$$

Tenendo conto della relazione $m_1 \bar{v}_1^2 = m_2 \bar{v}_2^2$ questo risultato può essere presentato nella formula più simmetrica

$$\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}. \tag{86.7}$$

Il numero medio di collisioni $\bar{z}_{12}$ tra la molecola 1 e le molecole della specie 2, per unità di tempo, è

$$\bar{z}_{12} = n_2 \sigma_{12} \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}. \tag{86.8}$$

Il cammino libero medio della molecola 1 risulta

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_2 \sigma_{12} \sqrt{1 + \left(\dfrac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}\right)^2}} = \frac{1}{n_2 \sigma_{12} \sqrt{1 + \dfrac{m_1}{m_2}}}. \tag{86.9}$$

Per $m_1 = m_2$ si ritrovano le formule di Maxwell (86.3) e (86.4).

6. Consideriamo ancora il caso di una miscela di due gas differenti. Supponiamo che r_1 e r_2 siano i raggi delle loro molecole e n_1 e n_2 le loro concentrazioni. Ora la molecola in moto può urtare le molecole della propria specie ed anche molecole dell'altra specie. Conseguentemente è necessario

legare alla molecola A due sfere di protezione corrispondenti alle due specie di molecole con cui entra in collisione. Introduciamo quattro grandezze:

$$\sigma_{11} = \pi(2r_1)^2 = 4\pi r_1^2, \quad \sigma_{12} \equiv \sigma_{21} = \pi(r_1 + r_2)^2, \quad \sigma_{22} = \pi(2r_2)^2 = 4\pi r_2^2.$$

I numeri di collisioni, per unità di tempo, di una molecola del primo gas e di una molecola del secondo gas sono dati rispettivamente (senza tener conto della legge di Maxwell) da:

$$z_1 = (n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12})\bar{v}_1, \quad z_2 = (n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22})\bar{v}_2, \tag{86.10}$$

ed i cammini liberi medi da

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1\sigma_{11} + n_2\sigma_{12}}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{n_1\sigma_{21} + n_2\sigma_{22}}. \tag{86.11}$$

Problemi

1. Un mezzo gassoso è costituito da molecole di massa m_1 e m_2 le cui concentrazioni sono n_1 e n_2 rispettivamente. Stabilire l'espressione del cammino libero medio delle molecole di ciascun gas, tenendo conto della distribuzione delle velocità di Maxwell.

Risposta.

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1}{n_1\sigma_{11}\sqrt{2} + n_2\sigma_{12}\sqrt{1 + \dfrac{m_1}{m_2}}}, \\ \lambda_2 &= \frac{1}{n_1\sigma_{21}\sqrt{1 + \dfrac{m_2}{m_1}} + n_2\sigma_{22}\sqrt{2}}. \end{aligned} \tag{86.12}$$

2. Per il calcolo approssimato del cammino libero medio di una molecola, Clausius ha supposto che tutte le molecole del gas si muovano con velocità uguali in modulo e le cui direzioni sono distribuite nello spazio in modo isotropo. Stabilire l'espressione di λ in quest'ipotesi.

Soluzione. Calcoliamo la velocità media delle molecole rispetto ad una di esse (ad esempio quella di destra). La velocità relativa di una molecola la cui direzione di moto forma un angolo ϑ con la velocità v_1 della prima molecola è data dall'espressione

$$v_{\text{rel}} = 2v \sin\frac{\vartheta}{2}$$

(fig. 76). Il numero di molecole le cui velocità formano con la direzione di v_1 angoli compresi nell'intervallo $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ è data dalla formula (75.4). Utilizzandola, otteniamo

$$v_{\text{rel}} = v \int_0^\pi \sin\frac{\vartheta}{2} \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{4}{3} v.$$

Applicando la formula (86.6), otteniamo

$$\lambda = \frac{4}{3}\frac{1}{n\sigma}. \tag{86.13}$$

3. Trovare l'espressione per il numero totale medio di collisioni ν tra le molecole del gas per unità di tempo e di volume.

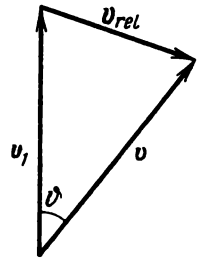

Fig. 76.

Soluzione. Il numero di collisioni subite da una molecola con tutte le altre è dato da (86.5). Per n molecole questo numero dev'essere moltiplicato per n e diviso per due. La divisione per due è necessaria perché nei nostri calcoli si tiene conto di ogni molecola due volte: una volta come molecola urtante (proiettile) e l'altra come molecola urtata (bersaglio). Si ottiene dunque

$$\nu = \frac{zn}{2} = \frac{1}{2}n^2\sigma\bar{v}_{\text{rel}} = \frac{1}{\sqrt{2}}n^2\sigma\bar{v}. \tag{86.14}$$

4. Data una miscela di due gas, le cui concentrazioni sono n_1 e n_2, trovare il numero totale medio ν_{12} di collisioni tra le molecole del primo e quelle del secondo gas nell'unità di tempo e nell'unità di volume.

Risposta.

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \sigma_{12}\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{1 + \frac{m_1}{2}}\, n_1 n_2 \sigma_{12}\bar{v}_1 = \sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}}\, n_1 n_2 \sigma_{12}\bar{v}_2. \tag{86.15}$$

§ 87. *Sezione d'urto*

1. *L'area della sezione della sfera di protezione calcolata su un cerchio massimo si chiama sezione d'urto della molecola; sarebbe più esatto dire sezione d'urto cinetica di diffusione di una molecola su altre molecole.* Se la diffusione avviene contro molecole identiche, la sezione d'urto è uguale a $\sigma = \pi d^2$, dove d è il diametro di una molecola. Se invece una molecola di raggio r_1 è diffusa su molecole di raggio r_2, la sezione d'urto sarà uguale a $\sigma = \sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$.

La nozione di sezione d'urto è largamente utilizzata nello studio dei diversi fenomeni che si manifestano nella collisione di particelle. In una collisione la particella può cambiare la direzione del suo moto, si dice allora che

la particella è stata diffusa. La particella incidente può essere assorbita, o può provocare la dissociazione di una molecola o la ionizzazione di un atomo con il quale essa entra in collisione, ecc. Conformemente a ciò, si parla di *sezioni d'urto di diffusione, d'assorbimento, di dissociazione, di ionizzazione*, ecc. In tutti questi casi nel calcolo del numero medio di collisioni che conducono al risultato richiesto, si può continuare ad immaginare che la particella considerata (continueremo a chiamarla particella A) sia circondata da una « sfera di protezione » impenetrabile, e le particelle con le quali essa entra in collisione, siano puntiformi. Se la particella A si muove e tutte le altre particelle sono immobili, queste ultime sono dette *particelle di campo* e la particella A è la *particella di prova*. Il numero medio di collisioni tra la particella di prova e le particelle di campo è dato dalla formula (86.1) dove n è la concentrazione delle particelle di campo e v la velocità della particella di prova rispetto alle particelle di campo. La formula (86.1) dev'essere considerata come formula di definizione della nozione di sezione d'urto σ del processo considerato.

Negli studi sulle collisioni di particelle elementari e nucleari si dà un'altra interpretazione della formula (86.1) e della sezione d'urto. Negli esperimenti di solito viene fissata la particella A, e le altre particelle la bombardano. Se le particelle incidenti si muovono secondo traiettorie parallele, esse costituiscono *un fascio* e la particella A è il *bersaglio* bombardato dal fascio. La quantità $I = nv$ è l'*intensità del fascio*, cioè il numero di particelle che attraversano per unità di tempo l'area unitaria normale alla direzione di propagazione del fascio. Applicata a questo caso, la formula (86.1) deve essere riscritta nella seguente forma:

$$\sigma = \frac{z}{I} = \frac{\Delta N}{I}. \tag{87.1}$$

La quantità $\Delta N = z$ indica il numero medio di particelle eliminate dal fascio per unità di tempo a causa delle collisioni con la particella-bersaglio A. Si può quindi enunciare la seguente definizione di sezione d'urto di un processo. *Si dice sezione d'urto σ il rapporto fra il numero medio di particelle eliminate dal fascio per unità di tempo a causa di collisioni utili (che assicurano quindi il risultato richiesto*: diffusione, assorbimento, ionizzazione ecc.), *e l'intensità del fascio stesso.*

2. La sezione d'urto di processi diversi in generale dipende fortemente dalla velocità relativa delle particelle. Consideriamo, ad esempio, la *ionizzazione per urto di atomi*. Se l'energia cinetica ε_{rel} di moto relativo degli atomi è inferiore all'*energia di ionizzazione* dell'atomo, quest'ultimo non può essere ionizzato. La sezione d'urto di ionizzazione in questo caso è zero. Se ε_{rel} è uguale o superiore all'energia di ionizzazione, l'atomo può essere ionizzato. È perciò evidente che la sezione d'urto di ionizzazione deve dipendere dalla velocità relativa v_{rel} degli atomi. Una forte dipendenza della sezione d'urto da v_{rel} si manifesta in altri processi, come l'assorbimento

di neutroni da nuclei atomici, la fissione di nuclei atomici pesanti sotto l'azione dei neutroni, le reazioni chimiche e termonucleari, ecc. Il calcolo della sezione d'urto per questi processi si fonda su leggi e procedimenti della meccanica quantistica. In questo capitolo tratteremo solo processi di *diffusione elastica* di molecole e atomi da parte di altre molecole ed atomi. In questi casi lo stato interno delle particelle che si urtano non cambia. Poiché la sezione d'urto di questi processi dipende molto debolmente dalla velocità relativa delle particelle, per il loro studio si può applicare il modello a palle rigide nel quale la sezione trasversale σ non dipende assolutamente dalla velocità relativa.

3. In realtà si osserva una certa diminuzione della sezione d'urto di diffusione delle molecole con l'aumento della velocità relativa. Questo fenomeno è stato spiegato da Sutherland (1859—1912) nel 1893, utilizzando un modello a palle rigide, in cui si tiene conto delle forze d'attrazione che si esercitano tra le molecole tra un urto e l'altro. Le forze d'attrazione fanno avvicinare le molecole quando passano le une vicino alle altre, favorendo alcune collisioni che altrimenti non potrebbero aver luogo. Questo porta ad un aumento della sezione d'urto di diffusione σ.

Esaminiamo il problema dal punto di vista quantitativo. Considerando il moto relativo, poniamo che la molecola A sia fissa e la molecola B in moto (fig. 77). La velocità relativa della

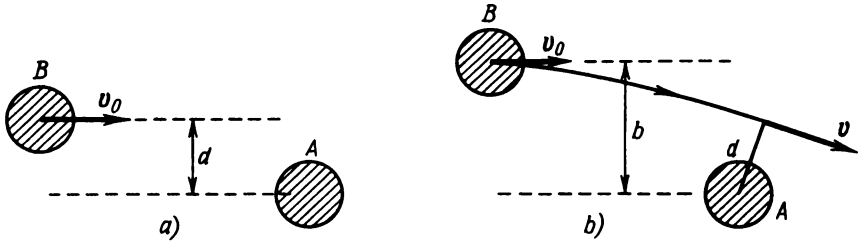

Fig. 77.

molecola B all'infinito sia $\mathbf{v}_0$, e b il *parametro d'urto tra molecole*, cioè la lunghezza della perpendicolare calata dal centro della molecola sulla retta portante il vettore $\mathbf{v}_0$. Se le molecole non interagiscono e $b > d$, la collisione tra le molecole è impossibile. In presenza di forze d'attrazione, invece, la collisione può aver luogo anche in questo caso, come si vede dalla fig. 77, b. Se b è il valore massimo del parametro d'urto per il quale la collisione è possibile, la sezione d'urto sarà uguale a $\sigma = \pi b^2$. La sezione d'urto in assenza di forze d'attrazione è uguale a $\sigma_0 = \pi d^2$. Poiché le forze d'attrazione sono centrali, per la legge delle aree si ha $v_0 b = vd$, dove v è la velocità della molecola B alla minima distanza da A. Elevando al quadrato, si ottiene $\sigma v_0^2 = \sigma_0 v^2$. Il valore di v si deduce dall'equazione dell'energia $1/2\ \mu v^2 = 1/2\ \mu v_0^2 + A$, dove A è il lavoro delle forze attrattive centrali corrispondente allo spostamento della molecola B dall'« infinito » alla posizione di contatto con la molecola A, e μ è la massa ridotta. Introduciamo l'energia cinetica di moto relativo: $\varepsilon_{\text{rel}} = 1/2\ \mu v_0^2$. Si ha allora $\sigma\varepsilon_{\text{rel}} = \sigma_0(\varepsilon_{\text{rel}} + A)$, ovvero

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{A}{\varepsilon_{\text{rel}}}\right).$$

Questa formula, come è chiaro dalla sua deduzione, è applicabile nei casi in cui si ha una sola coppia di molecole interagenti A e B. Si può applicare questa formula alle molecole di un gas solo a condizione che le molecole interagiscono a coppie (interazioni *pari*). In quest'ap-

prossimazione si prendono in considerazione solamente le forze d'attrazione che agiscono tra due molecole abbastanza vicine. Le azioni di tutte le altre molecole sono trascurate. Si può procedere in questo modo se il gas è sufficientemente rarefatto e le forze d'attrazione molecolari diminuiscono in modo sufficientemente rapido con l'aumento della distanza tra le molecole interagenti. I casi in cui in un gas rarefatto s'avvicinano e cominciano ad interagire tre o più molecole sono poco probabili e per questa ragione non si prendono in considerazione.

Nel caso di un gas, ε_{rel} può assumere tutti i possibili valori nel passaggio da una coppia di molecole interagenti ad un'altra. È quindi giustificato introdurre *una sezione d'urto media della molecola*, prendendo la media di $1/\varepsilon_{rel}$ su tutte le velocità relative. Dopo averlo fatto, indicando la sezione d'urto media con la stessa lettera σ, otterremo una formula del tipo

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{S}{T}\right), \tag{87.2}$$

dove S è una nuova costante detta *costante di Sutherland*, che ha le dimensioni di una temperatura. La formula (87.2) viene talvolta detta *formula di Sutherland*.

4. Se la sezione d'urto σ dipende sostanzialmente dalla velocità relativa delle particelle che si urtano, le formule (86.14) e (86.15) debbono essere scritte nella forma

$$\nu = \frac{1}{2} n^2 \langle \sigma v_{rel} \rangle , \tag{87.3}$$

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \langle \sigma v_{rel} \rangle , \tag{87.4}$$

ed inoltre il calcolo della media deve essere effettuato rispetto a *tutto lo spettro delle velocità relative delle particelle del gas* (che può avere evidentemente una distribuzione maxwelliana). Le formule (87.3) e (87.4) sono utilizzate per il calcolo delle velocità delle reazioni chimiche e termonucleari. In questi casi σ dipende fortemente da v_{rel}. (Per accendere una miscela combustibile è necessario preriscaldarla fino a una certa temperatura minima.) La formula (87.3) dà il numero medio di reazioni per unità di tempo nell'unità di volume se le reazioni procedono tra particelle identiche, mentre la (87.4) si applica se reagiscono particelle differenti. Se in ogni reazione si libera un'energia E, è evidente che la potenza energetica per unità di volume del « reattore » sarà uguale a

$$P = \nu E. \tag{87.5}$$

Problema

Mostrare che, nel sistema del centro di massa, la diffusione di palle dovuta a collisioni elastiche è a simmetria sferica.

Soluzione. Sia $\mathbf{v}_1$ la velocità della prima palla e $\mathbf{v}_2$ quella della seconda (fig. 78). Nel sistema del centro di massa

$$m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = 0.$$

Durante l'urto le palle si scambiano, in questo sistema, le componenti normali dei loro impulsi, mentre le componenti tangenziali restano invariate. Ne segue che le velocità delle palle, nel

sistema del centro di massa, non variano in modulo, ma ruotano dello stesso angolo ϑ (*angolo di diffusione*). Sia α l'angolo formato, all'istante dell'urto, tra le velocità iniziali delle palle e la linea dei centri. Allora, come si vede dalla figura 78, $2\alpha + \vartheta = \pi$, cioè $\alpha = \frac{\pi}{2} - \frac{\vartheta}{2}$. Il parametro d'urto è $b = d \sin \alpha = d \cos \frac{\vartheta}{2}$. Se $\sigma = \pi b^2$, e $d\sigma = 2\pi b db$ è l'area dell'anello di raggi

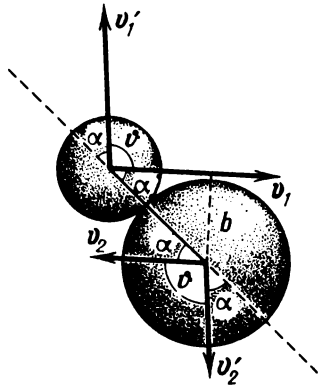

Fig. 78.

b e $b + db$, allora $d\sigma = 1/2\ \pi d^2 \sin \vartheta d\vartheta$. La probabilità di diffusione all'interno dell'angolo solido $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ è uguale a.

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{d\Omega}{4\pi},$$

cioè è proporzionale a $d\Omega$. Il coefficiente di proporzionalità $1/4\pi$ non dipende da ϑ, e questo significa che la diffusione è a simmetria sferica.

§ 88. *Distribuzione dei cammini liberi delle molecole*

1. Supponiamo che in un gas si propaghi *un fascio parallelo di molecole*. Il fascio può essere *esterno*, e può essere composto da molecole di un gas differente, o da molecole *dello stesso gas*. Si può immaginare, ad esempio, che in un certo istante dato siano state marcate le molecole che possiedono una direzione determinata della velocità. Sia J_0 l'intensità del fascio quando esso interseca un piano AB ad esso perpendicolare (fig. 79). Calcoliamo l'intensità J dello stesso fascio a distanza x dal piano AB. Consideriamo uno strato di gas infinitamente sottile di spessore dx e di sezione $S = 1$. Il numero di molecole di gas in questo strato è uguale a $nSdx = ndx$. Secondo la definizione di sezione d'urto (87.1) il numero medio di particelle eliminate dal fascio, a causa delle collisioni con una molecola del gas, è uguale a

$J\sigma$; se le collisioni avvengono con $n\,dx$ molecole, il fascio perde un numero di molecole $dN = J\sigma n\,dx = \frac{J}{\lambda}\,dx$. Questo è il valore di cui diminuirà l'intensità del fascio dopo aver attraversato lo strato dx, e quindi

$$dJ = -\frac{J}{\lambda}\,dx. \tag{88.1}$$

Integrando quest'espressione, otteniamo

$$J = J_0 e^{-x/\lambda}. \tag{88.2}$$

La diffusione implica la diminuzione dell'intensità del fascio secondo una legge esponenziale. Per questa ragione la quantità $1/\lambda$ è detta *coefficiente*

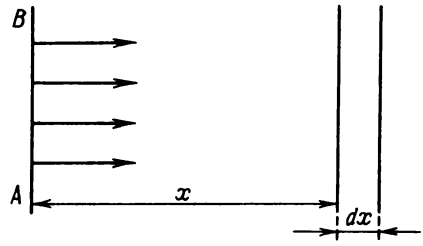

Fig. 79.

di diffusione. Secondo la formula (88.1) dx/λ definisce la probabilità di diffusione sul cammino dx, e $1/\lambda$ la *probabilità di diffusione per unità di lunghezza*.

La formula (88.2) può anche essere interpretata come segue. Se N_0 è il numero di particelle che hanno attraversato l'area AB, il numero di particelle che hanno superato senza collisioni la distanza x, è dato dall'espressione

$$N = N_0 e^{-x/\lambda}. \tag{88.3}$$

Il numero di particelle che hanno subito una collisione all'interno dello strato $(x, x + dx)$ è uguale a $|dN| = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-x/\lambda} dx$. Il tragitto medio percorso dalle particelle senza subire collisioni è uguale a

$$\bar{x} = \frac{1}{N_0}\int x\,|dN| = \frac{1}{\lambda}\int_0^\infty x e^{-\frac{x}{\lambda}}\,dx = \lambda.$$

Questo tragitto, come ci si poteva aspettare, coincide con il cammino libero medio λ.

2. La formula (88.3) è applicabile anche ad un altro caso che è importante nella teoria elementare dei fenomeni di trasporto. Immaginiamo che, ad un certo istante, le velocità di tutte le molecole del gas, abbiano invertito le loro direzioni, conservando i loro valori in modulo. Quest'inversione non influenzerà il carattere caotico del moto delle molecole di gas; ogni molecola riprodurrà esattamente il moto precedente, solo in senso inverso. Di qui si ottiene il seguente risultato. Supponiamo che l'area AB sia stata attraversata da N_0 molecole che si muovevano perpendicolarmente ad essa. Contrassegnamo tutte queste molecole. Ad una distanza x davanti all'area AB il numero di molecole contrassegnate sarà uguale a $N = N_0 e^{-x/\lambda}$. Quando ci si avvicina all'area AB questo numero deve aumentare a causa delle collisioni. Il numero di molecole contrassegnate che hanno subito collisioni nell'intervallo tra x e $x + dx$, è dato dalla formula già nota $|dN| = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-x/\lambda} dx = N\,dx/\lambda$.

3. Le formule (88.2) e (88.3) sono alla base del metodo diretto di misura del cammino libero medio. Questo metodo è stato proposto e realizzato da M. Born (1882—1970) e da E. Borman nel 1921.

L'idea di questo esperimento è la seguente. Per evaporazione si ottiene un fascio di atomi d'argento, ben delimitato da diaframmi. Sul tragitto del fascio vengono disposti 4 dischi coassiali ad intervalli di 1 cm l'uno dall'altro (fig. 80), nei quali sono stati praticati buchi circolari identici, con i centri sull'asse del sistema. Proprio attraverso queste aperture passano gli atomi d'argento. Su ogni disco viene montato un quadrante di vetro il cui vertice si trova sull'asse del sistema. (Nella fig. 80 uno dei quadranti è visto

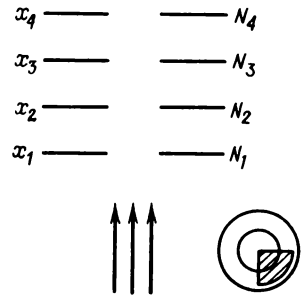

Fig. 80.

dall'alto.) I quadranti sono ruotati l'uno rispetto l'altro di 90° di modo che ogni quadrante viene attraversato da un quarto di fascio atomico. Tutto il sistema è sistemato in un tubo di quarzo nel quale la pressione d'aria può essere variata per mezzo di una pompa e misurata con un manometro. I dischi sono raffreddati con azoto liquido. Sulla loro traiettoria gli atomi d'argento sono parzialmente diffusi dalle molecole d'aria e poi condensano

sui quadranti disposti sul cammino del fascio. Siano N_1, N_2, N_3, N_4 i numeri di atomi d'argento condensatisi su ciascun quadrante. Allora secondo la formula (88.3) dev'essere

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{x_2 - x_1}{\lambda}}, \quad \lambda = \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{N_1}{N_2}}.$$

Relazioni analoghe si possono scrivere per ogni coppia di quadranti. Il rapporto N_1/N_2 si può misurare in base al grado di annerimento dei quadranti di vetro, determinato mediante un procedimento fotometrico. Conoscendo la distanza tra i dischi $(x_2 - x_1)$ si può determinare il cammino libero medio λ. I valori di λ determinati in questa maniera sono in accordo soddisfacente con i risultati di altri metodi, che saranno esposti nel seguito. È stato anche dimostrato che il valore di λ è inversamente proporzionale alla pressione P dell'aria nel tubo, come richiesto dalla formula (86.2).

4. Gli esperimenti di Born e Borman permettono di determinare la sezione d'urto di diffusione degli atomi d'argento su molecole d'aria. Più importante è il caso in cui sia il fascio, sia il gas sono costituiti da molecole *della stessa specie*. Allora il cammino libero medio λ è una *caratteristica del gas stesso*. Conoscendola, si può calcolare la sezione d'urto σ mediante la formula (86.3) e quindi determinare il diametro cinetico della molecola legato a σ dalla relazione $\sigma = \pi d^2$. Proprio con questo procedimento Loschmidt (1821-1895) riuscì a determinare le dimensioni geometriche delle molecole.

La maggior parte dei dati sul cammino libero medio sono stati ottenuti con l'aiuto di metodi indiretti, fondati sullo studio dei cosiddetti *fenomeni di trasporto*: attrito interno, conducibilità termica e diffusione. Dal punto di vista fenomenologico l'attrito interno è stato considerato nel volume I nei capitoli sulla meccanica dei fluidi, e la conducibilità termica nel quarto capitolo del presente volume. Nei seguenti paragrafi esporremo questi stessi fenomeni, compresa la diffusione, ponendoci dal punto di vista della teoria cinetica. Una teoria cinetica rigorosa di questi fenomeni è molto complicata e consiste nel trovare soluzioni approssimate della cosiddetta *equazione cinetica di Boltzmann*. Questa è l'equazione *fondamentale* della teoria cinetica dei gas, ed in linea di principio permette di trovare la funzione di distribuzione spaziale e temporale delle molecole di gas non solo allo stato d'equilibrio, ma anche se nel gas hanno luogo differenti processi. Tuttavia non utilizzeremo l'equazione cinetica di Boltzmann. Per lo studio dell'attrito interno e della conducibilità termica nei gas utilizzeremo un metodo fondato sulla nozione di cammino libero medio. Questo metodo non è sempre adatto allo studio dei processi di diffusione, pertanto esponendone la teoria ci baseremo sulla *relazione di Einstein* (91.3). Con teorie semplifi-

cate riusciremo ad evidenziare tutte le caratteristiche sostanziali dei fenomeni di trasporto, benché i valori dei coefficienti numerici non siano sempre esatti.

§ 89. *Attrito interno e conducibilità termica dei gas*

1. La presenza dell'*attrito interno* nei gas è di solito illustrata con il seguente esempio. Tra due placche parallele AB e CD (fig. 81, *a*) si trova aria o un altro gas. Se la placca CD si muove, compare una forza, che agisce sulla placca AB, orientata nel senso del moto. Questa è la *forza di attrito*

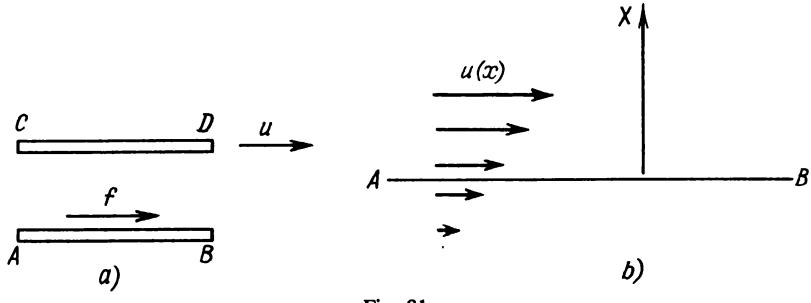

Fig. 81.

interno. Da notare che si può parlare di attrito interno solo se la distanza tra le placche AB e CD è molto grande rispetto al cammino libero medio di una molecola del gas. In questo caso possiamo fare astrazione rispetto alla presenza delle placche e parlare di forze che agiscono all'interno del gas stesso. Immaginiamo che il gas si presenti come un mezzo illimitato ed in moto stazionario in un piano orizzontale per strati piano-paralleli. La velocità u di questo moto macroscopico varia nella direzione perpendicolare agli strati. Prendiamo questa direzione come asse X (fig. 81, *b*). Dunque, supponiamo che $u = u(x)$. Tagliamo mentalmente il gas in due parti mediante un piano AB parallelo agli strati di flusso. Supponiamo per fissare le idee che la velocità $u(x)$ aumenti al crescere di x. Allora la metà superiore del gas eserciterà sulla parte inferiore una forza orientata a destra, mentre la parte inferiore eserciterà sulla parte superiore una forza orientata a sinistra. Queste sono proprio le forze di attrito interno.

Dal punto di vista molecolare l'origine delle forze di attrito interno viene spiegata nel modo seguente. Se il gas fosse in riposo, tutte le direzioni delle velocità delle sue molecole sarebbero equiprobabili. La velocità media e la quantità di moto media di ogni molecola sarebbero uguali a zero. In presenza di *un moto ordinato* del gas, la velocità media di una molecola non è più nulla, ma è uguale a $u = u(x)$. A questa velocità è legata la quantità di moto $g = mu$, posseduta dalla molecola considerata. Conveniamo

di chiamare *ordinata* tale quantità di moto. Molecole che si trovano sopra il piano AB possiedono una quantità di moto ordinata più grande di quelle situate sotto questo piano. Passando dallo spazio sopra il piano AB a quello sotto di esso, le molecole cedono una parte della loro quantità di moto ordinata alle molecole contro le quali urtano. Questo trasferimento di quantità di moto si manifesta nel fatto che il gas che si trova sotto il piano AB è soggetto all'azione di una forza diretta come la velocità u. Analogamente, le molecole più lente passando dallo spazio inferiore in quello superiore sottraggono negli urti una parte della quantità di moto ordinato alle molecole che si trovano sopra il piano AB. Il gas dello spazio superiore è allora sottoposto ad una forza frenante con direzione contraria a quella della velocità u. Queste forze sono appunto le forze d'attrito interno.

Per spiegare meglio l'origine dell'attrito interno è utile la seguente analogia. Due carri ferroviari aperti si muovono lungo rotaie parallele a velocità poco differenti. Alcuni scaricatori che si trovano sui carri, assicurano il trasferimento di sacchi di sabbia nei due sensi. È chiaro che in conseguenza di quest'azione il carro più rapido sarà frenato e quello più lento sarà accelerato.

2. Esaminiamo ora il fenomeno dell'attrito interno da un punto di vista quantitativo. Per comprendere più a fondo il problema consideriamo dapprima un calcolo semplificato al massimo. Supponiamo che le velocità di agitazione termica di tutte le molecole siano tutte uguali a v. Supponiamo inoltre che il moto termico di tutte le molecole formi sei correnti identiche parallele agli assi coordinati. In tal modo, un sesto di tutte le molecole si muoverà dall'alto in basso ed un sesto dal basso in alto. Solo le molecole di queste due correnti partecipano alla trasmissione della quantità di moto, mentre le molecole delle altre quattro correnti, che si muovono parallelamente al piano AB, influenzano il cammino libero medio λ ma non esercitano nessun'influenza diretta sulla trasmissione della quantità di moto. Sul moto termico delle molecole dall'alto in basso e dal basso in alto viene a sovrapporsi il moto ordinato da sinistra a destra, ed inoltre la velocità u di questo moto è una funzione univoca della posizione delle molecole, più esattamente delle loro coordinate x. Supporremo che le variazioni della velocità ordinata u su una lunghezza dell'ordine del cammino libero siano molto piccole rispetto alla velocità termica v. In questo caso si può scegliere un sistema di riferimento nel quale la velocità ordinata u, nella parte considerata di gas, sia molto piccola rispetto alla velocità termica v. Nel seguito il moto sarà riferito appunto a tale sistema di riferimento.

Prendiamo sul piano AB (fig. 82) un'area unitaria S, e poniamo l'origine delle coordinate su questo piano. Calcoliamo la quantità di moto trasportata ogni secondo dalle molecole di gas attraverso l'area S. Il numero di molecole che attraversano l'area S dall'alto in basso per unità di tempo è dato dalla formula (75.1), cioè

$$N_0 = 1/6\, nv.$$

Supponiamo che, prima di raggiungere l'area S, N di queste molecole abbiano percorso un cammino x senza collisioni. Il numero N è dato dalla formula (88.3). Da questa formula troviamo che il numero di molecole che hanno subito l'ultima collisione nello strato compreso tra x e $x + dx$ è uguale a

$$dN = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = \frac{nv}{6\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx.$$

Negli urti che avvengono in questo strato, la molecola acquista una quantità di moto $g(x)$ e, muovendosi poi senza collisioni, trasporta questa quantità attraverso l'area S. La quantità di moto trasportata per unità di tempo

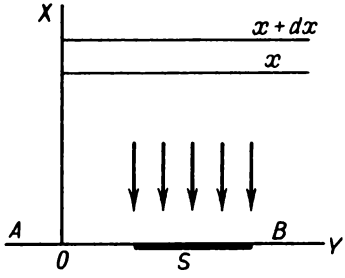

Fig. 82.

attraverso l'area S da tutte le N_0 molecole è data dall'integrale

$$G_+ = \int g(x)\, dN.$$

Dato che sulla lunghezza del cammino libero la velocità u varia poco, la funzione $g(x)$ può essere sviluppata in serie di potenze di x, fermando questo sviluppo al termine lineare, cioè $g(x) = g_0 + x\left(\frac{dg}{dx}\right)_0$. In quest'approssimazione

$$G_+ = g_0 \int dN + \frac{nv}{6\lambda} \frac{dg}{dx} \int_0^\infty e^{-\frac{x}{\lambda}} x\, dx.$$

Dopo integrazione si trova

$$G_+ = \frac{1}{6} nvg_0 + \frac{1}{6} nv\lambda \frac{dg}{dx}. \tag{89.1}$$

Notiamo che quest'espressione può essere scritta nella forma $G_+ = 1/6\, nvg(\lambda)$. Di qui si vede che, per calcolare G_+, si può ragionare *come se tutte le molecole, che si muovono verso l'area S, subissero le ultime collisioni ad una distanza* λ *da quest'area e poi proseguissero il loro moto liberamente*. La proposizione dimostrata può essere utilizzata per semplificare

lo studio di altri fenomeni di trasporto. Osserviamo solo che la concentrazione n può variare nello spazio, ma questa circostanza non influenzerà in nessun modo la validità della formula (89.1). Infatti, dalla dimostrazione è evidente che n deve essere interpretato come il valore della concentrazione sull'area S, indipendentemente dal fatto se si considera il fascio ascendente o quello discendente. Sarebbe un errore grossolano affermare che la concentrazione n è riferita ad una distanza $\pm\lambda$ dall'area S, dove le molecole subiscono le « ultime collisioni ». Questo ragionamento riguarda *solo la grandezza trasportata g* (*e non la concentrazione n*).

Per analogia con la (89.1) si può affermare che le molecole ascendenti trasportano nella stessa direzione una quantità di moto

$$G_- = \frac{1}{6} nvg_0 - \frac{1}{6} nv\lambda \frac{dg}{dx} . \tag{89.1a}$$

La quantità di moto totale trasportata ogni secondo attraverso l'area S nel verso positivo dell'asse X (dal basso in alto) si ottiene sottraendo la (89.1) dalla (89.1a):

$$G = -\frac{1}{3} nv\lambda \frac{dg}{dx} = -\frac{1}{3} nmv\lambda \frac{du}{dx} . \tag{89.2}$$

Questo trasporto di quantità di moto è manifestato dalla comparsa lungo il piano AB di uno sforzo tangenziale viscoso

$$\tau_{xy} = \eta \frac{du}{dx} , \tag{89.3}$$

dove

$$\eta = 1/3\, nmv\lambda. \tag{89.4}$$

Abbiamo ritrovato non solo la *legge di Newton dell'attrito interno*, (89.3), *ma abbiamo anche trovato una espressione per il coefficiente di attrito interno* η.

3. Ma ogni tensore degli sforzi dev'essere *simmetrico*, altrimenti la legge di conservazione del momento della quantità di moto non sarebbe verificata (si veda vol. I, § 74). Perciò gli sforzi viscosi debbono agire non solo nei piani di flusso del gas, ma anche nei piani perpendicolari. È perciò necessario mettere in evidenza l'origine di questi sforzi ed assicurarsi che soddisfino la condizione di simmetria $\tau_{xy} = \tau_{yx}$. Consideriamo un'area dS infinitamente piccola, normale alla direzione del flusso del gas (fig. 83). Si suppone come prima che il gas scorra parallelamente all'asse Y e quindi vengono considerati solo gruppi di molecole le cui velocità termiche sono parallele all'asse X. Essendo presente una corrente molecolare, le molecole hanno una componente laterale della velocità $u(x)$. Grazie a questo nel caso considerato esiste un flusso di molecole che attraversa l'area dS. Considereremo un fascio di molecole dirette secondo la verticale discendente. In base a

quanto dimostrato, si può ragionare come se tutte le molecole del fascio subissero le ultime collisioni ad una distanza λ dall'area dS (misurata lungo l'asse X). Il numero di molecole che attraversano l'area dS per unità di tempo è uguale a $1/6\, nu(\lambda)\, dS$. La quantità di moto trasportata da queste stesse molecole è uguale a $dG_+ = 1/6\, mvnu(\lambda)\, dS$ ed è orientata verso il

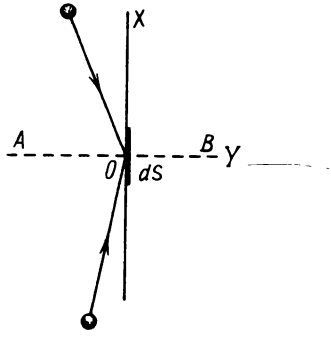

Fig. 83.

basso. Il flusso di molecole dirette in senso opposto, sarà uguale a $1/6\, nu(-\lambda)\, dS$. Legato ad esso il flusso di quantità di moto è uguale a $dG_- = 1/6\, mvnu(-\lambda) dS$ ed è diretto verso l'alto. La differenza di questi due flussi $dG = dG_- - dG_+ = -\frac{1}{3} mvn\lambda \frac{du}{dx}$ rappresenta il flusso totale di quantità di moto attraverso l'area dS verso l'alto per unità di tempo. Questa quantità di moto risultante determina uno sforzo tangenziale $\tau_{yx} = \frac{1}{3} mnv\lambda \frac{dv}{dx}$ che agisce nei piani perpendicolari alla direzione di flusso del gas. Dunque, abbiamo messo in evidenza l'origine degli sforzi tangenziali « trasversali » ed abbiamo dimostrato che $\tau_{xy} = \tau_{yx}$.

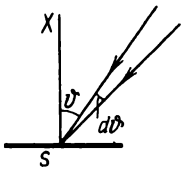

Fig. 84.

4. Si possono perfezionare i nostri ragionamenti senza ricorrere alla suddivisione di tutte le molecole in sei flussi reciprocamente perpendicolari. Supponiamo che le velocità delle molecole siano uguali in modulo e che le loro direzioni siano distribuite nello spazio in modo isotropo. Calcoliamo lo sforzo tangenziale τ_{xy} agente nei piani paralleli agli strati di flusso del gas. Il calcolo degli sforzi tangenziali τ_{yx} agenti nei piani perpendicolari si esegue in modo analogo. Il numero di molecole contenute nell'unità di volume e le cui velocità formano con la normale all'area S angoli compresi tra ϑ e $\vartheta + d\vartheta$ (fig. 84) è dato dall'espressione (75.4), cioè è

uguale a $1/2\, n \sin\vartheta\, d\vartheta$. Calcolando la quantità di moto trasportata da queste molecole, si può ragionare come se esse subissero l'ultima collisione ad una distanza λ dall'area S, se questa distanza è misurata nella direzione della traiettoria della molecola, o ad una distanza $\lambda \cos\vartheta$, se questa distanza è misurata lungo l'asse X. Le molecole considerate trasportano dall'alto in basso la quantità di moto

$$dG_+ = \frac{nv}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta g(\lambda \cos\vartheta) \cos\vartheta = \frac{nv}{2} g_0 \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta + \frac{nv\lambda}{2} \frac{dg}{dx} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

La quantità di moto totale trasportata dall'alto in basso si calcola per integrazione di quest'espressione rispetto a ϑ tra i limiti da $\vartheta = 0$ a $\vartheta = \pi/2$, ottenendo $G_+ = \frac{nv}{4} g_0 + \frac{nv\lambda}{6} \frac{dg}{dx}$. In modo analogo si calcola la quantità di moto G_- trasportata dal basso in alto. Il flusso totale della quantità di moto $G = G_- - G_+ = -\frac{nv\lambda}{3} \frac{dg}{dx}$ è dato dalla stessa espressione ottenuta con il calcolo più elementare riportato sopra; anche per η si ritrova l'espressione (89.4).

Ora è facile tener conto della dispersione delle velocità. A questo scopo è necessario calcolare la media del prodotto $v\lambda$ su tutti i valori della velocità, cioè al posto della (89.4) dobbiamo scrivere

$$\eta = 1/3nm \langle v\lambda \rangle. \tag{89.5}$$

Se trascuriamo la dipendenza della sezione trasversale σ dalla velocità, è sufficiente prendere solo la media di v, cioè

$$\eta = 1/3\, nm\lambda\bar{v}. \tag{89.6}$$

5. Lo stesso tipo di ragionamento viene applicato allo studio della *conducibilità termica*. In questo caso invece che il trasporto di quantità di moto, studiamo il *trasporto d'energia*. Nella gamma di temperature in cui è valida la *teoria classica dei calori specifici*, l'energia di una molecola è proporzionale alla temperatura e può essere presentata nella forma $\varepsilon = mc_v T$, dove c_v è il calore specifico del gas a volume costante. Supponiamo che il gas si trovi tra due piani conduttori di calore, infiniti e perpendicolari all'asse X. Le loro temperature T_1 e T_2 siano mantenute costanti. Allora il trasporto di calore viene effettuato nello stesso modo del trasporto di quantità di moto. Per calcolare il flusso di calore q si può utilizzare la formula (89.2) sostituendo l'impulso g con l'energia $\varepsilon = mc_v T$. Si ottiene allora

$$q = -\frac{1}{3} mn\bar{v}\lambda c_v \frac{dT}{dx}.$$

Confrontando questa formula con la (52.3), si ottiene il coefficiente di conducibilità termica del gas

$$\varkappa = 1/3\, nm\bar{v}c_v\lambda. \tag{89.7}$$

È necessario osservare che la concentrazione in un gas a riposo, riscaldato in modo non uniforme, non può essere la stessa in ogni punto. Per

evitare moti macroscopici la pressione P deve restare costante in tutto il volume del gas, e quindi deve essere costante anche il prodotto nT. In un gas riscaldato in modo non uniforme ciò è possibile solo se la concentrazione n varia da un punto all'altro. Questa circostanza, come è stato mostrato nel punto 2, non invalida assolutamente la formula (89.2).

6. Confrontando le formule (89.6) e (89.7), otteniamo un'interessante relazione

$$\frac{\varkappa}{\eta} = c_v. \tag{89.8}$$

L'esperienza ha in sostanza confermato questa relazione, ma in forma più generale

$$\frac{\varkappa}{\eta} = Ac_v, \tag{89.9}$$

dove A è un coefficiente numerico dell'ordine dell'unità che, a seconda dei gas, assume differenti valori e dipende debolmente dalla temperatura. Nella tavola 9 sono riportati i valori del

Tavola 9

Gas	A	Gas	A
Elio	2,51	Cloro	1,79
Neon	2,47	Ossido di carbonio	1,91
Argon	2,53	Ossido d'azoto	1,86
Cripto	2,54	Biossido di carbonio	1,67
Xeno	2,57	Protossido d'azoto	1,74
Idrogeno	2,02	Ammoniaca	1,41
Azoto	1,97	Metano	1,73
Ossigeno	1,91	Etilene	1,44

coefficiente A per alcuni gas a 0° C. Lo scarto tra esperienza e teoria, tenendo conto del carattere approssimato di quest'ultima, è del tutto accettabile. Una teoria rigorosa ma molto complicata, elaborata da Chapman, ha mostrato che per tutte le molecole a simmetria sferica prive di rotazioni $A \geqslant 5/2$. I calcoli numerici fondati su modelli di molecole (ad esempio il modello a palle rigide) hanno mostrato che A è solo un po' più grande di 5/2. I valori di A per i gas rari sono conformi a questi calcoli.

Esponendo la teoria dei calori specifici (si veda § 69) abbiamo mostrato che i moti termici rotatori delle molecole cessano se la temperatura del gas diventa sensibilmente inferiore alla *temperatura caratteristica dei moti rotatori*. Il gas si comporta allora come un gas monoatomico, pertanto ci si deve aspettare che per tutti i gas il coefficiente A a basse temperature tenda al valore limite 5/2, valore caratteristico dei gas monoatomici. Questa proprietà è stata confermata da Eucken (1884-1950) per l'idrogeno. Eucken ha scoperto che per l'idrogeno $A = 2{,}25$ per $T = 81$ K ed $A = 2{,}37$ per $T = 21$ K, mentre per 0° C il coefficiente A è uguale a 2,02. (Ricordiamo che la temperatura caratteristica rotatoria per l'idrogeno è $T_r \sim 175$ K.)

7. Introducendo la densità del gas $\rho = nm$, le formule (89.6) e (89.7) si possono riscrivere nella forma

$$\eta = 1/3\, \rho\bar{v}\lambda, \qquad \varkappa = 1/3\, \rho\bar{v}\lambda c_v. \tag{89.10}$$

Essendo λ inversamente proporzionale a ρ, ne segue che *i coefficienti di attrito interno e di conducibilità termica non dipendono dalla densità del gas*.

Maxwell per primo stabilì questo risultato, che gli parve paradossale. Ma gli esperimenti eseguiti da Maxwell stesso e da altri fisici hanno confermato questo risultato.

L'indipendenza dei coefficienti d'attrito interno e della conducibilità termica dalla densità del gas s'interpreta in modo semplice. Se la densità del gas è grande, al trasporto di impulso e di energia partecipano *molte molecole*, ma questo trasporto viene effettuato tra due collisioni successive, *a piccole porzioni* e *su piccole distanze*. Se invece la densità è piccola, diminuisce il numero di molecole che assicurano il trasporto. Ma questa diminuzione è completamente compensata dal fatto che ora le molecole trasportano impulso ed energia in porzioni *più grandi* e *su distanze più lunghe*.

8. Tutto questo resta valido fino a che la densità ρ del gas non è troppo piccola. Supponiamo, come prima, che si tratti del trasporto dell'impulso o del calore tra due piani paralleli. *I coefficienti η e $\varkappa$ sono indipendenti dalla densità ρ fino a che la distanza d tra i piani è grande rispetto alla lunghezza del cammino libero* λ. In caso contrario, in cui $\lambda \gg d$, le collisioni tra le molecole del gas cessano di essere importanti agli effetti del trasporto. Diventano invece importanti le collisioni delle molecole con le pareti del recipiente nel quale è contenuto il gas. Una molecola, urtando una parete calda, acquista energia cinetica e la trasporta verso una parete più fredda senza subire collisioni intermedie. Lo stesso si può dire del trasporto dell'impulso. È chiaro che in questo caso il trasferimento di calore o di impulso procederà tanto più lentamente, quanto più rarefatto è il gas. Formalmente questo trasferimento può essere descritto dalle formule (89.3) e (52.3), soltanto che ora η e $\varkappa$ possono essere chiamati coefficienti d'attrito interno e di conducibilità termica solo in modo convenzionale. Questi coefficienti, in tali condizioni, dipendono non solo dalle proprietà del gas stesso, ma anche dalla distanza tra i piani di confine, e possono essere stimati con le formule (89.6) e (89.7), sostituendo alla quantità λ la distanza d tra questi piani. Dunque, *l'indipendenza dei coefficienti d'attrito interno e di conducibilità termica dalla densità del gas vale fino a che la lunghezza del cammino libero λ è piccola rispetto a certe dimensioni d caratteristiche del recipiente (ad esempio la distanza tra due pareti parallele). Quando λ e d sono comparabili, al diminuire della densità i coefficienti η e $\varkappa$ cominciano a decrescere. A partire da un certo valore della densità, la diminuzione di η e $\varkappa$ diventa lineare: questi coefficienti diventano proporzionali alla densità ρ.* Su questa proprietà è fondata la costruzione dei *vasi di Dewar* (si veda § 1). Fino a che la distanza d tra le pareti doppie del vaso di Dewar è grande rispetto a λ, il pompaggio di gas dallo spazio tra queste pareti non migliora assolutamente le proprietà termiche del vaso. Il vuoto rende il sistema isolante solo se si supera una regione intermedia, dove $\lambda \sim d$.

9. La legge di Maxwell, dell'indipendenza dei coefficienti d'attrito interno e di conducibilità termica dalla densità, cessa d'essere verificata anche quando la densità del gas diventa

molto grande. In questi casi le dimensioni delle molecole non possono più essere considerate trascurabilmente piccole rispetto alla lunghezza del cammino libero. L'esperienza mostra che in questi casi il coefficiente di viscosità dei gas cresce con l'aumento della densità, ed in modo particolarmente rapido a basse temperature. Per i vapori in condizioni prossime alla condensazione, questi effetti possono essere ancora rinforzati dall'associazione di parecchie molecole. A densità ordinarie per la maggior parte dei gas la dipendenza di η dalla densità osservata sperimentalmente è dell'ordine degli errori di misura. La dipendenza debole dalla densità in questi casi può essere spiegata con l'azione delle forze molecolari, le quali sono trascurate nella teoria elementare del trasporto.

10. Per concludere consideriamo in breve il problema della dipendenza dei coefficienti di trasporto η e $\varkappa$ dalla temperatura. A questo scopo sostituiamo nelle formule (89.6) e (89.7) il valore di λ della (86.2). Si ottiene

$$\eta = \frac{m}{3\sigma}\bar{v}, \qquad \varkappa = \frac{mc_v}{3\sigma}\bar{v}. \tag{89.11}$$

Se supponiamo che σ sia indipendente dalla temperatura, entrambi i coefficienti η e $\varkappa$ saranno proporzionali a $\bar{v}$, cioè a $\sqrt{T}$. In realtà questi coefficienti crescono più rapidamente con l'aumento della temperatura. Ne segue che la sezione d'urto diminuisce all'aumentare della temperatura. Ciò può essere spiegato con l'azione delle forze molecolari. Ad esempio, se utilizziamo la formula di Sutherland (87.2), per la viscosità si ottiene

$$\eta = \frac{A\sqrt{T}}{1 + \dfrac{S}{T}}, \tag{89.12}$$

dove A è una costante. Per alcuni gas questa formula esprime bene la variazione del coefficiente η dovuta alla variazione di temperatura, in un largo intervallo. Ciò si osserva, ad esempio, per N_2 tra $-76°$ C e $250°$ C, e per CO_2 tra $-21°$ C e $302°$ C. Le costanti di Sutherland per questi gas negli intervalli di temperatura menzionati sono uguali a 103 K per N_2 ed a 240 K per CO_2. A basse temperature la formula (89.12) dà per tutti i gas valori di η troppo piccoli. La formula (89.12) non funziona molto bene per l'idrogeno e l'elio: ad esempio, per l'elio i valori di S che assicurano la coincidenza della formula (89.12) con i dati sperimentali aumentano da 80 a temperatura ordinaria fino a circa 200 per temperature vicine a 800° C.

Problemi

1. Determinare il consumo di gas Q per un flusso stazionario isotermo di Poiseuille lungo un tubo rettilineo di lunghezza l e di sezione trasversale S costante.

Soluzione. Consideriamo un tratto infinitesimo di tubo di lunghezza dx. Lungo questo tratto il gas può essere considerato incompressibile ed applicare ad esso la formula di Poiseuille (1799-1869)

$$Q = -C\frac{\rho S^2}{\eta}\frac{dP}{dx},$$

dove C è una costante che per un tubo circolare è uguale a $C = 1/(8\pi)$ (si veda vol. I, § 97). Eliminando con l'aiuto della formula di Clapeyron la densità ρ, otteniamo

$$Q = -C\frac{\mu S^2}{\eta RT}P\frac{dP}{dx}.$$

Il consumo Q in un flusso stazionario è lo stesso lungo tutto il tubo. La viscosità η dipende solo da T e per un flusso isotermo resta costante. Pertanto l'integrazione dà

$$Q = C \frac{\mu S^2}{2\eta RT} \frac{P_1^2 - P_2^2}{l} . \tag{89.13}$$

2. Determinare la distribuzione stazionaria delle temperature in uno strato di gas piano-parallelo sulle cui frontiere sono mantenute temperature costanti. Porre che $\varkappa \sim \sqrt{T}$. Fare lo stesso per gli strati sferico e cilindrico (si veda § 53).

Risposta. Nelle formule del § 53 è necessario fare la sostituzione $T \to T^{3/2}$, $T_1 \to T_1^{3/2}$, $T_2 \to T_2^{3/2}$.

§ 90. *Autodiffusione nei gas*

1. Supponiamo che un tubo orizzontale chiuso sia diviso in due da una parete. Da un lato della parete si trova un gas 1 e dall'altro un gas 2. Siano uguali le pressioni e le temperature di entrambi i gas. Se eliminiamo la parete divisoria i gas cominceranno a mescolarsi, a causa dell'agitazione termica caotica delle molecole. Dopo un certo tempo le concentrazioni dei componenti della miscela diventeranno uguali in entrambi gli scompartimenti. Questa penetrazione delle molecole di un gas in un mezzo costituito da molecole di un altro gas si dice *interdiffusione dei gas*. Per poter osservare la diffusione il tubo può anche essere disposto verticalmente, a condizione che nella parte superiore deve essere posto il gas più leggero e quello più pesante nella parte inferiore.

Se i gas nei due scompartimenti sono identici, la diffusione avrà luogo lo stesso. In questo caso essa si chiama *autodiffusione*. Macroscopicamente non si può osservare l'autodiffusione, poiché le molecole sono identiche e quindi non può manifestarsi nessun effetto macroscopico. Per osservare l'autodiffusione è necessario « marcare » in qualche modo una parte di molecole. Praticamente questo si può realizzare, prendendo una miscela di due isotopi di un gas, uno dei quali sia radioattivo. Si può anche prendere una miscela di due gas differenti (ad esempio, Co e N_2), le cui molecole abbiano la stessa massa e praticamente le stesse dimensioni.

2. Supponiamo che la concentrazione n_1 delle molecole « marcate » e quella n_2 delle molecole « non marcate » varino lungo l'asse del tubo. Prendiamo questo asse come asse coordinato X. Se la concentrazione totale delle molecole $n = n_1(x) + n_2(x)$ e la temperatura di gas restano costanti, resta costante anche la pressione in tutto il gas. Perciò nel gas non può sussistere alcun moto macroscopico e la miscela delle molecole è possibile solo per diffusione. Le molecole del gas 1 e quelle del gas 2 diffonderanno in direzioni opposte, e cioè dai punti di concentrazione maggiore a quelli di concentrazione minore. Per la descrizione quantitativa di questo fenomeno introduciamo la nozione di *flusso di diffusione*. *Si dice flusso di diffusione* Γ *il numero di molecole della specie considerata che diffondono attra-*

verso un'area unitaria perpendicolare al gradiente di concentrazione, per unità di tempo. Il problema della teoria della diffusione si riconduce al calcolo dei flussi di diffusione.

Per calcolare i flussi Γ_1 e Γ_2 di entrambi i gas nel caso di autodiffusione si può utilizzare la formula (89.2). La « grandezza trasportata » g in questo caso è data dalle concentrazioni relative dei due gas $c_1 = n_1/n$ e $c_2 = n_2/n$. Sostituendole nella (89.2), troviamo per il flusso di diffusione del primo gas

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{3}N\bar{v}\lambda\frac{dc_1}{dx} = -\frac{1}{3}\bar{v}\lambda\frac{dn_1}{dx}.$$

Un'espressione analoga vale per il gas 2. Dunque, si ha

$$\Gamma_1 = -Dn\frac{dc_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -Dn\frac{dc_2}{dx}. \tag{90.1}$$

Visto che la concentrazione totale $n = n_1 + n_2$ resta costante, le formule (90.1) possono anche essere scritte nella forma

$$\Gamma_1 = -D\frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D\frac{dn_2}{dx}. \tag{90.2}$$

Ma se la concentrazione totale n non è costante e varia nello spazio per una ragione qualsiasi (ad esempio, sotto l'azione di un campo di forza o di un gradiente di temperatura), le formule (90.2) cessano di essere valide ed occorre utilizzare le formule (90.1) che sono più generali.

Dalla costanza della concentrazione totale $n = n_1 + n_2$ segue $\frac{dn_1}{dx} + \frac{dn_2}{dx} = 0$, e pertanto $\Gamma_1 = -\Gamma_2$. I flussi di diffusione di entrambi i gas sono uguali in grandezza ma sono orientati in senso opposto.

Le formule (90.1) mostrano che *il flusso di diffusione è proporzionale al gradiente di concentrazione*. Questa è la *legge di Fick*. La quantità D è detta *coefficiente di diffusione* e nel caso di autodiffusione è data dall'espressione

$$D = 1/3\,\bar{v}\lambda. \tag{90.3}$$

3. La legge di Fick è valida anche per l'interdiffusione di gas differenti, ma la formula (90.3) non è applicabile in generale. Questa formula può essere utilizzata solo nei casi in cui la concentrazione del gas considerato è molto piccola rispetto alla concentrazione dell'altro gas della miscela. Se questa condizione è verificata, il cammino libero medio λ delle molecole del gas considerato è determinata solo dalle loro collisioni con le molecole dell'altro gas. Le collisioni tra molecole del gas considerato non sono importanti tenendo conto della piccola concentrazione relativa di questo gas.

Una situazione analoga s'incontra anche nella *diffusione di neutroni* nella grafite. Questo fenomeno è utilizzato per *frenare i neutroni* nei reattori nucleari. Poiché la concentrazione dei neutroni è piccola, questi ultimi si comportano come molecole di un gas perfetto che urtano i nuclei degli atomi di grafite. La formula (90.3) descrive correttamente la diffusione dei neutroni. La lunghezza del cammino libero dei neutroni nella grafite è dell'ordine di un centimetro.

Se le concentrazioni di entrambi i gas della miscela sono dello stesso ordine, nella costruzione della teoria dell'interdiffusione fondata sulla nozione di cammino libero medio è necessario introdurre due cammini liberi medi: per le molecole del primo gas e per quelle del secondo gas. Questi cammini liberi sono caratteristici della miscela considerata. La teoria diventa assai complicata ed i suoi risultati quadrano male con l'esperienza. I migliori risultati sono raggiunti da teorie nelle quali la nozione di cammino libero non è utilizzata. Nel § 92 esporremo una teoria approssimata di questo tipo, fondata sulla *formula di Einstein* che costituisce l'oggetto del seguente paragrafo.

§ 91. *Relazione tra il coefficiente di diffusione e la mobilità delle molecole*

1. Abbiamo introdotto la nozione di mobilità nel § 64 considerando la teoria del moto browniano. In quel paragrafo si studiava la mobilità di particelle che si spostano in un liquido sotto l'azione di forze costanti. Ma questa nozione è applicabile anche a particelle di dimensioni molecolari ed atomiche, ad esempio a ioni che si muovono in un elettrolita. Su uno ione carico, in un campo elettrico costante, agisce una forza costante $\boldsymbol{F}$ porporzionale all'intensità del campo elettrico. Inoltre, muovendosi lo ione subisce collisioni con le molecole e gli ioni circostanti. In assenza della forza esterna $\boldsymbol{F}$ il moto dello ione sarebbe *completamente disordinato*. L'applicazione di una forza costante $\boldsymbol{F}$ impone *una direzione privilegiata al moto dello ione*. Sul moto termico disordinato viene a sovrapporsi *un moto regolare* nella direzione della forza $\boldsymbol{F}$. La velocità di questo moto sia $\boldsymbol{u}$. Il vettore $\boldsymbol{u}$ non è altro che la velocità media con la quale si sposta lo ione: $\boldsymbol{u} = \langle \boldsymbol{v} \rangle$. Se il campo elettrico non è molto forte, la velocità dello ione in regime stazionario è proporzionale alla forza $\boldsymbol{F}$ applicata ad esso. Si può allora far uso della nozione di mobilità. *Si chiama mobilità di una particella il coefficiente di proporzionalità B tra la velocità u e la forza F*:

$$\boldsymbol{u} = B\boldsymbol{F}. \tag{91.1}$$

Non è essenziale aver considerato ioni, poiché il ragionamento è valido sia per molecole che per tutte le altre particelle.

2. Supponiamo ora di avere un « gas » di particelle in un campo di forza costante ed omogeneo. Il « gas » sia tanto rarefatto che si possano trascurare completamente le forze d'interazione tra le sue particelle. Un esempio di questo « gas » è fornito da un insieme di particelle browniane sospese in un liquido. Un altro esempio è un gas perfetto ordinario in un campo di forza. Se F è la forza agente su una particella di « gas » nel campo di forza, la sua energia potenziale sarà uguale a $\varepsilon_p = -Fx$. (Si suppone che l'asse X sia orientato secondo la forza applicata.) Se lo stato è stazionario, la concentrazione delle particelle di « gas » varia nello spazio conformemente alla formula di Boltzmann

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} = n_0 e^{\frac{Fx}{kT}}. \tag{91.2}$$

Ma i processi microscopici non cessano se lo stato è stazionario. Dato che esiste un gradiente di concentrazione, nel gas si sviluppa un processo di diffusione. Il flusso di diffusione nel senso positivo dell'asse X è dato dall'espressione $\Gamma_{\text{dif}} = -Ddn/dx$. E poiché il « gas » si trova in un campo di forza, esiste anche un « flusso di forza » di densità $\Gamma_{\text{forza}} = BFn$. Allo stato d'equilibrio dev'essere

$$-D\frac{dn}{dx} + BFn = 0.$$

Sostituendo qui l'espressione (91.2), dopo una semplificazione per n otteniamo

$$D = kTB. \tag{91.3}$$

Questa relazione tra il coefficiente di diffusione e la mobilità della particella è stata stabilita da Einstein e porta il suo nome.

§ 92. *Interdiffusione nei gas*

1. Consideriamo ora una miscela di due gas differenti le cui concentrazioni n_1 e n_2 variano nella direzione dell'asse X. La pressione e la temperatura della miscela sono supposte costanti, cosicché la concentrazione totale $n = n_1(x) + n_2(x)$ è la stessa in tutto il gas. I flussi di diffusione dei gas sono dati dalle espressioni

$$\Gamma_1 = -D_{12}\frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -D_{21}\frac{dn_2}{dx},$$

dove D_{12} *è il coefficiente di diffusione del gas 1 nel gas 2, e* D_{21} *è il coefficiente di diffusione del gas 2 nel gas 1*. Grazie alla presenza dei flussi di diffusione al moto termico dei gas viene a sovrapporsi il loro moto ordinato

lungo l'asse X. Le velocità di questo moto ordinato siano u_1 ed u_2. Secondo la relazione di Einstein (91.3) il calcolo dei coefficienti di diffusione D_{12} e D_{21} si riduce al calcolo delle mobilità delle molecole di gas. Utilizziamo appunto questo metodo.

2. Calcoliamo la mobilità B_1 delle molecole del primo gas. A questo scopo consideriamo una molecola di questo gas che chiameremo molecola 1. Risolviamo dapprima il seguente problema. Quale forza costante F_1 deve agire sulla molecola 1 per mantenere il suo moto regolare a velocità costante u_1? Se questa forza sarà determinata la mobilità B_1 si troverà dalla relazione $u_1 = B_1F_1$. È evidente che la forza F_1 deve essere in media compensata dalle forze degli urti agenti sulla molecola 1. Per facilitare il calcolo, si possono trascurare le variazioni spaziali delle concentrazioni n_1 e n_2 e considerarle costanti. Allora le collisioni della molecola 1 con le altre molecole del gas 1 si possono trascurare. Le molecole si muovono con la stessa velocità ordinata u_1 e perciò le collisioni con queste molecole non contribuiscono in nessun modo alla grandezza della forza che ci interessa. Basta tener conto degli urti della molecola 1 con le molecole del gas 2.

Sia z_{12} il numero di collisioni che la molecola 1 subisce in un secondo con le molecole del secondo gas, e Δp_1 la variazione del suo impulso in una collisione. La variazione totale per secondo dell'impulso della molecola 1, risultante dalle collisioni, sarà $z_{12}\Delta p_1$. Se invertiamo il segno di questa grandezza e facciamo la media sulla totalità degli urti, otteniamo appunto la forza F_1 che ci interessa. In generale il valore medio del prodotto di due grandezze non si può sostituire con il prodotto dei valori medi delle stesse. Ma se questa sostituzione viene eseguita, si farà apparire solo un coefficiente numerico dell'ordine dell'unità. Perciò per semplificare i calcoli poniamo $F_1 = -\overline{z_{12}}\,\langle \Delta p_1 \rangle$. Il numero medio di collisioni $\overline{z_{12}}$ è dato dall'espressione (86.8). Quanto alla Δp_1, nell'eseguire la media si perde automaticamente quella parte legata al moto termico. Pertanto si può trascurare il moto termico della molecola 1 e scrivere $\langle \Delta p_1 \rangle = m_1 \langle \Delta u_1 \rangle$. Allo stesso modo si può trascurare il moto termico della molecola 2 che urta con la molecola 1. Il problema è stato così ridotto allo studio dell'urto di due molecole di masse m_1 e m_2 che, nel sistema di riferimento del laboratorio si muovono con velocità u_1 ed u_2. Il centro di massa di queste molecole si muove con velocità $V = \dfrac{m_1u_1 + m_2u_2}{m_1 + m_2}$. Se le molecole si comportano come palle perfettamente elastiche, nel sistema del centro di masse, esse diffondono con simmetria sferica (si veda il problema del § 87). Ciò significa che nel sistema del centro di massa, le velocità medie di moto ordinato delle molecole dopo la collisione sono nulle. Quindi, nel sistema del laboratorio entrambe queste velocità saranno uguali a V. Pertanto la variazione media della velocità u_1 in un urto è data da:

$$\langle \Delta u_1 \rangle = V - u_1 = \frac{m_2(u_2 - u_1)}{m_1 + m_2},$$

e quindi si ha

$$F_1 = \bar{z}_{12} \frac{m_1 m_2 (u_1 - u_2)}{m_1 + m_2} = \bar{z}_{12} \mu (u_1 - u_2), \tag{92.1}$$

dove μ è la massa ridotta.

Osserviamo tra l'altro che se avessimo considerato collisioni della molecola 1 con molecole del primo gas avremmo ottenuto una espressione in cui al posto della massa m_2 ci sarebbe m_1, ed al posto della differenza $u_1 - u_2$ la differenza $u_1 - u_1$, cioè zero. Questo dimostra ancora una volta che le collisioni con le molecole del primo gas si possono trascurare.

Teniamo ora conto del fatto che $n_1 u_1 + n_2 u_2 = 0$. Se non fosse così, sarebbe violata la costanza della concentrazione totale n, il che condurrebbe ad un moto macroscopico di tutto il gas. Tenendone conto otteniamo

$$F_1 = \frac{n}{n_2} \mu \bar{z}_{12} u_1,$$

e quindi si ha

$$B_1 = \frac{n_2}{n \mu \bar{z}_{12}}.$$

Sostituendo qui il valore di $\bar{z}_{12}$ dato dalla (86.8), si ottiene

$$B_1 = \frac{1}{\mu n \sigma_{12} \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}}. \tag{92.2}$$

La formula di Einstein (91.3) dà in definitiva

$$D_{12} = D_{21} = \frac{kT}{\mu n \sigma_{12} \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}}. \tag{92.3}$$

Nella formula (92.3) non compaiono né n_1, né n_2. Ne segue che *il coefficiente di interdiffusione dei gas non dipende dalla concentrazione dei componenti della miscela di gas*. Questa conclusione è confermata dall'esperienza.

§ 93. *Moto browniano come processo di diffusione*

1. Nel § 64 la teoria del moto browniano è stata fondata sullo studio dei moti di *una sola particella*. Ma questo fenomeno può anche essere considerato da un altro punto di vista. Un insieme di particelle browniane identiche contenute in un liquido può essere considerato come un « gas » che riempie lo spazio a sua disposizione. In presenza di gradienti di concentrazione in questo gas, avrà luogo la diffusione dovuta al moto browniano. Il coefficiente di diffusione D può essere espresso per mezzo dello spostamento quadratico medio di una particella browniana in un tempo τ. Se nella relazione ottenuta, sostituiamo a D la sua espressione data dalla formula di

Einstein (91.3), come risultato dobbiamo ritrovare la formula fondamentale della teoria del moto browniano (64.4). Oggetto del presente paragrafo è proprio lo studio della teoria del moto browniano da questo punto di vista.

Supponiamo che in un liquido omogeneo, in assenza di campi di forza esterni, siano distribuite delle particelle browniane la cui concentrazione $n(x)$ dipende solo dalla coordinata X. Calcoliamo il flusso di diffusione Γ di tali particelle attraverso una sezione arbitraria perpendicolare all'asse X. Consideriamo in questa sezione un elemento d'area dS infinitamente piccolo (fig. 85). Isoliamo un gruppo di particelle browniane che in un tempo τ

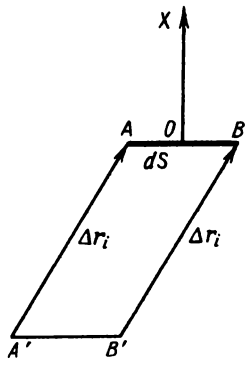

Fig. 85.

si spostano di uno stesso vettore Δr_i. Imponiamo che la concentrazione totale delle particelle browniane n, come anche la loro concentrazione $n_i(x)$ in ogni gruppo, sia grande. Il numero dN_i di particelle dell'i-esimo gruppo che attraversano l'elemento dS nel tempo τ sarà uguale al loro numero in un cilindro obliquo $ABBA'$ di base AB e di generatrice Δr_i, cioè

$$dN_i = \int n_i(x)\, dV.$$

Le dimensioni lineari dell'elemento d'area dS possono essere scelte piccole rispetto a Δr_i. Allora l'elemento di volume dV può essere espresso con $dV = dSdx$ e possiamo scrivere

$$dN_i = dS \int n_i(x)\, dx = dS \int_{-\Delta x_i}^{0} n_i(x_0 + \xi)\, d\xi,$$

dove x_0 è la coordinata del centro O dell'area dS. Scegliendo τ e di conseguenza anche Δx_i sufficientemente piccoli, possiamo sviluppare la funzione $n_i(x_0 + \xi)$ in serie di potenze di ξ ed arrestare lo sviluppo al termine lineare.

Si ha allora

$$dN_i = n_i(0)\, dS \int_{-\Delta x_i}^{0} d\xi + \left(\frac{dn_i}{dx}\right)_{x=x_0} dS \int_{-\Delta x_i}^{0} \xi\, d\xi,$$

e dopo integrazione

$$dN_i = dS \left[n_i \Delta x_i - \frac{1}{2} \frac{dn_i}{dx} (\Delta x_i)^2 \right].$$

Abbiamo omesso la variabile indipendente x_0, supponendo che la concentrazione n_i e la sua derivata dn_i/dx siano prese al centro dell'area dS.

L'eccesso dN di particelle browniane che attraversano l'area dS nel verso positivo dell'asse X rispetto a quelle che si spostano in senso inverso è dato sommando l'espressione precedente su tutti i gruppi di particelle:

$$dN = dS \sum_i n_i \Delta x_i - \frac{dS}{2} \sum_i \frac{dn_i}{dx} (\Delta x_i)^2.$$

Il valore medio della prima somma è uguale a zero. Infatti, le concentrazioni n_i sono prese al centro dell'area dS, e gli spostamenti delle particelle browniane nei sensi positivo e negativo sono equiprobabili. Per calcolare la seconda somma osserviamo che per definizione di media si ha

$$n \langle \Delta x^2 \rangle = \sum n_i (\Delta x_i)^2.$$

Essendo parametri indipendenti, le quantità Δx_i non dipendono da x. Lo spostamento quadratico medio $\langle \Delta x^2 \rangle$ non può dipendere da x, tenuto conto dell'omogeneità del liquido e dell'assenza di campi di forza. Pertanto derivando la relazione precedente rispetto a x otteniamo:

$$\langle \Delta x^2 \rangle \frac{dn}{dx} = \sum \frac{dn_i}{dx} (\Delta x_i)^2.$$

Il valore medio di $d\bar{N}$ è dato da:

$$d\bar{N} = -dS \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2} \frac{dn}{dx}.$$

Per determinare il flusso di diffusione medio delle particelle browniane Γ, è necessario dividere $d\bar{N}$ per dS e τ. Si ottiene, dunque

$$\Gamma = -\frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2\tau} \frac{dn}{dx}. \tag{93.1}$$

Questo risultato mostra che le concentrazioni delle particelle browniane si uguagliano con un processo che può essere considerato *di diffusione* con

coefficiente

$$D = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{\tau} . \tag{93.2}$$

2. Dato che, per definizione, il coefficiente di diffusione D non può dipendere da una scelta arbitraria del tempo τ, già dalla formula (93.2) si vede che $\langle \Delta x^2 \rangle \sim \tau$. Questa dipendenza è stata verificata da Perrin negli esperimenti descritti nel § 64. Con l'aiuto della formula (91.3) otteniamo

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2kTB\tau. \tag{93.3}$$

Questa è la formula fondamentale della teoria del moto browniano. Essa differisce dalla formula (64.4) solo per le notazioni usate. Anche se la formula (64.4) riguarda gli spostamenti successivi *di una stessa particella* ad intervalli di tempo uguali, mentre la formula (93.3) suppone che abbiano luogo spostamenti simultanei *di un insieme di particelle browniane*, data l'identità delle particelle browniane e l'omogeneità del liquido, questi spostamenti sono sostanzialmente gli stessi.

Se introduciamo lo spostamento quadratico medio totale di una particella browniana, si ottiene

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau} . \tag{93.4}$$

3. Le formule (93.2) e (93.4) sono certamente valide anche per la diffusione di molecole di un gas o di un liquido. Ma in questo caso non è possibile utilizzare queste formule per un calcolo esatto dei coefficienti di diffusione, poiché sarebbe necessario conoscere esattamente lo spostamento quadratico medio di una molecola in un tempo τ. In pratica sono possibili solo stime approssimate. Valutiamo, ad esempio, con l'aiuto della formula (93.4), il coefficiente d'autodiffusione delle molecole d'un gas. Supponiamo per semplicità che gli intervalli di tempo tra le due collisioni successive siano tutti uguali a τ e gli spostamenti uguali a $\lambda = \bar{v}\tau$. Sostituendo nella formula (93.4) l'espressione $\langle \Delta r^2 \rangle = \lambda^2$, otteniamo

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau} = \frac{\lambda \bar{v} \tau}{6\tau} = \frac{1}{6} \lambda \bar{v}.$$

Questo risultato differisce dalla formula (90.3) dedotta precedentemente per il fattore numerico 1/2.

§ 94. *Diffusione termica nei gas*

1. Se le estremità di un tubo rettilineo, riempito con una miscela omogenea di due gas, sono portate a temperature diverse, nel tubo nascono flussi di diffusione dei gas orientati in senso opposto. I sensi di flusso di diffusione sono determinati con la seguente regola. Se le masse m_1 e m_2 delle molecole sono abbastanza differenti, le molecole più pesanti tendono a concentrarsi nelle regioni più fredde, mentre quelle più leggere si muovono verso le regioni più calde. Se invece le masse m_1 e m_2 sono quasi uguali, ma le mo-

lecole hanno dimensioni nettamente differenti, verso le regioni fredde si muovono le molecole più grandi e verso quelle calde le molecole più piccole. Il fenomeno descritto è detto *diffusione termica* (o *termodiffusione*).

Dal punto di vista fenomenologico, la comparsa di un flusso di particelle a causa di un gradiente di temperatura è giustificata in modo assolutamente naturale dalle collisioni tra molecole di specie differenti. Ma una interpretazione più concreta ed evidente di questo fenomeno è molto difficile. Questo è dovuto a ragioni di carattere fondamentale. La direzione del flusso di termodiffusione dipende sostanzialmente dal carattere dell'interazione tra le molecole. Ad esempio, se assimiliamo le molecole a centri di forza la cui repulsione reciproca è regolata dalla legge $F \sim 1/r^{\nu}$, allora, come dimostra la teoria rigorosa, i flussi di diffusione termica cambiano di segno passando attraverso $\nu = 5$. Per $\nu = 5$ la diffusione termica sparisce. È interessante osservare che la legge $F \sim 1/r^5$ è stata adottata da Maxwell, poiché in questo caso i calcoli diventano molto semplici e realizzabili. In questo modo non si è accorto della diffusione termica. Questo fenomeno è stato teoricamente previsto nel 1917 da Enskog e Chapman indipendentemente l'uno dall'altro. Sperimentalmente la diffusione termica è stata studiata da Chapman e Dootson nello stesso anno. Le teorie rigorose della termodiffusione di Enskog e Chapman sono molto complicate e perciò non le esporremo qui. D'altro canto, tutte le semplificazioni della teoria sono poco soddisfacenti e non ha nessuna utilità considerarle. L'effetto della diffusione termica nei liquidi è stato sperimentalmente scoperto nella metà del secolo scorso.

2. In conseguenza della diffusione termica avviene una separazione parziale dei gas nella miscela e quindi provoca gradienti di concentrazione per ogni componente. La presenza di gradienti di concentrazione provoca l'interdiffusione dei costituenti che si oppone alla loro separazione per termodiffusione. Se le estremità del tubo sono mantenute a temperature costanti, nel tubo si stabilirà uno stato stazionario caratterizzato da una ripartizione ben determinata di temperatura e di concentrazione. Supponiamo, ad esempio, che le estremità di un tubo, contenente una miscela omogenea composta da 50% di O_2 e 50% di N_2, siano mantenute alle temperature 0 e 500° C. Allora, l'esperienza mostra che, in regime stazionario, all'estremità più calda avremo il 50,27% di N_2 e il 49,73% di O_2, ed a quella più fredda il 49,73% di N_2 ed il 50,27% di O_2.

Consideriamo una miscela gassosa composta di due componenti 1 e 2. Se sono presenti sia un gradiente di concentrazione che di temperatura, il flusso di particelle della componente 1 è dato da:

$$\Gamma_1 = -nD_{12}\frac{dc_1}{dx} + n\frac{D_T}{T}\frac{dT}{dx}, \tag{94.1}$$

dove $c_1 = n_1/n = n_1/(n_1 + n_2)$ è la concentrazione relativa di questa componente, D_{12} il coefficiente di diffusione e D_T il *coefficiente di termodiffu-*

sione. Il flusso Γ_1 può anche essere scritto nella seguente forma

$$\Gamma_1 = -nD_{12}\left(\frac{dc_1}{dx} - \frac{k_T}{T}\frac{dT}{dx}\right). \tag{94.2}$$

La grandezza $k_T = D_T/D_{12}$ si chiama *rapporto di termodiffusione*. A regime stazionario in un tubo chiuso si ha $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$, e perciò

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{k_T}{T}\frac{dT}{dx}.$$

Ponendo $k_T =$ costante, si ottiene per integrazione

$$c_1(T) - c_1(T_0) = k_T \ln\frac{T}{T_0}. \tag{94.3}$$

La differenza tra le concentrazioni $c_1(T) - c_1(T_0)$ corrispondenti alle temperature T e T_0 si dice *separazione*. Di solito k_T dipende molto poco dalla temperatura, ma varia sostanzialmente secondo la composizione della miscela gassosa, e pertanto la formula (94.3) è valida solo a condizione che la non omogeneità della composizione nel recipiente sia piccola.

3. La diffusione termica (come anche l'interdiffusione ordinaria), combinata alla convezione termica, viene utilizzata in pratica per la *separazione degli isotopi*. Questo metodo è stato proposto e realizzato da Clusius e Dickel nel 1938. Il principio di questo metodo è molto semplice. Immaginiamo una cassa chiusa, rettangolare e molto alta che contenga una miscela di due gas e posta verticalmente (fig. 86). Supponiamo che le pareti opposte siano

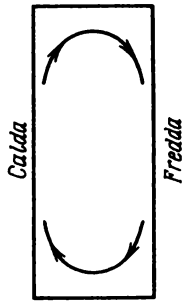

Fig. 86.

mantenute a temperature differenti. In conseguenza della diffusione termica il gas più leggero s'accumulerà presso la parete calda e quello pesante presso la parete fredda. La differenza delle concentrazioni di ogni componente allo stato stazionario presso le pareti calda e fredda è data dalla formula (94.3). Il gas arricchito dalla componente leggera presso la parete calda sarà in ascesa, e quello arricchito dalla componente pesante scenderà presso la parete fredda (convezione termica). A causa di ciò in alto si concentrerà prevalentemente la componente leggera, ed in basso quella pesante. In pratica vengono utilizzati tubi verticali cilindrici di lunghezza 5-10 m

e di diametro fino a 10 mm. Lungo l'asse del tubo è teso un filo di platino riscaldato da una corrente elettrica fino a 1000-1700° C. Il filo di platino svolge la funzione di parete calda e la superficie interna del tubo quella di parete fredda. Con questi tubi, posti l'uno accanto all'altro, si forma *una colonna di separazione*. Il gas, arricchito dalla componente leggera, passa nel tubo immediatamente vicino dove si arricchisce ancora dalla componente leggera, passa nel tubo successivo e così via.

§ 95. *Effetti osservati nei gas rarefatti*

1. *Se la lunghezza del cammino libero medio* λ *è dello stesso ordine della dimensione lineare caratteristica d del recipiente, contenente gas, o anche più grande, si dice che il gas è rarefatto o anche che nel recipiente regna il vuoto*. Ad esempio, l'aria in un locale a pressione atmosferica non è rarefatta, poiché in questo caso $\lambda \sim 10^{-5}$ cm. Ma in un recipiente le cui dimensioni lineari sono inferiori a 10^{-5} cm (pori degli alberi e di molti altri materiali) si dirà che l'aria che vi si trova è rarefatta (stato di vuoto).

Si distinguono tre stati di vuoto: 1) vuoto *debole* se λ è inferiore alla dimensione caratteristica d del recipiente, ma s'avvicina ad essa; 2) vuoto *medio* se λ è comparabile con d, e 3) vuoto *spinto* (*alto* vuoto) se λ è sostanzialmente superiore a d. Un gas nello stato di alto vuoto si dice *evanescente*.

Nei gas densi si ha $\lambda \ll d$. In questi casi le collisioni tra le molecole del gas stesso essenzialmente determinano il suo comportamento. Solo questi casi sono stati presi in considerazione in tutta l'esposizione precedente (eccezion fatta per il punto 8 del § 89). Nell'altro caso limite, quando il gas diventa evanescente, le collisioni tra le molecole stesse sono relativamente rare e la loro influenza diventa trascurabile. Il ruolo principale in questo caso è svolto dalle collisioni delle molecole con le pareti del recipiente. Questo è stato già mostrato studiando la variazione dei coefficienti d'attrito e di conducibilità termica dei gas in funzione della sua densità (si veda il § 89, punto 8).

Una delle particolarità di vuoto alto è l'impossibilità dei flussi di convezione. Ciò è legato al fatto che nel vuoto alto le molecole non entrano praticamente in collisione, ma si muovono da una parete all'altra in modo assolutamente indipendente. Lo studio del vuoto medio quando $\lambda \sim d$ è quello che presenta le maggiori difficoltà.

2. Effusione dei gas rarefatti. Supponiamo che un recipiente sia diviso da una parete in due parti A e B. La parte A contiene un gas, mentre B è vuota. Isoliamo mentalmente sulla parete di separazione un elemento di superficie s. Il numero di molecole che urtano ogni secondo questo elemento di superficie è dato dalla formula (75.5) o (75.6), cioè è uguale a

$$N = \frac{1}{4} n\bar{v}s = ns\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = C\frac{Ps}{\sqrt{mT}}, \qquad (95.1)$$

dove C è una costante uguale a $\sqrt{\frac{1}{2\pi k}}$. Apriamo ora nella parete un foro di area uguale a s. Quale sarà il numero di molecole che passano in ogni secondo da A a B? La risposta dipende dalle dimensioni del foro, dallo spessore della parete di separazione e dal cammino libero medio λ.

A pressioni ordinarie e nel caso di un foro non troppo piccolo, la lunghezza del cammino libero medio è molto piccola rispetto alle dimensioni del foro. In questo caso in prossimità dell'apertura nasce un moto collettivo ordinato di gas. Questo moto può essere considerato come una corrente idrodinamica dovuta ad una differenza di pressione. Le distribuzioni delle concentrazioni e delle velocità in prossimità del foro subiranno variazioni sostanziali rispetto a quelle che vi sarebbero se la parete fosse ancora intera. La formula (95.1) non è applicabile al caso in considerazione, perché è stata dedotta nell'ipotesi che le molecole di gas siano animate da un moto caotico. Ma se le dimensioni dell'orifizio, ed anche lo spessore della parete di separazione sono piccole rispetto a λ, le collisioni tra le molecole cessano di giocare un ruolo importante. Tutto è determinato dalle collisioni delle molecole con le pareti del recipiente. Se nella parete di separazione viene praticato un piccolo foro, l'area delle pareti con le quali entrano in collisione le molecole varierà in misura trascurabilmente piccola. Ciò non influenzerà in nessun modo la distribuzione della concentrazione e delle velocità delle molecole in tutto il recipiente, in particolare anche in prossimità dell'orifizio. In questo caso la formula (95.1) è valida.

Il flusso di molecole di un gas attraverso un foro aperto nella parete del recipiente si dice *flusso d'effusione*, se le dimensioni dell'orifizio e lo spessore della parete sono piccoli rispetto alla lunghezza del cammino libero λ.

Supponiamo ora che da entrambi i lati della parete di separazione si trovi lo stesso gas, ma a pressioni e temperature differenti. Se il gas si trova in uno stato di vuoto alto, appariranno due flussi d'effusione: da A in B e da B in A. Data l'assenza delle collisioni tra le molecole, questi due flussi sono assolutamente indipendenti l'uno dall'altro. Perciò il numero di molecole che passano in ogni secondo attraverso l'orifizio s da A in B, è dato dall'espressione

$$N = \frac{Cs}{\sqrt{m}} \left(\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} - \frac{P_B}{\sqrt{T_B}} \right), \tag{95.2}$$

dove P_A, P_B, T_A, T_B sono le pressioni e le temperature del gas in A ed in B. Allo stato di equilibrio, quando i numeri medi di molecole in A e B restano costanti, deve essere $N = 0$, cioè

$$\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{P_B}{\sqrt{T_B}} . \tag{95.3}$$

Infine consideriamo il caso in cui da entrambi i lati della parete di separazione si trovano gas differenti: nella parte A c'è il gas 1 con molecole di

massa m_1 ed in quello B il gas 2 con molecole di massa m_2. In conseguenza dell'effusione il gas 1 penetra in B ed il gas 2 in A. Siano $P_{1,A}$ e $P_{1,B}$ le pressioni parziali del gas 1 da entrambi i lati della parete di separazione. Introduciamo notazioni analoghe anche per il gas 2. Il flusso del gas 1 da A in B sarà uguale a

$$N_1 = \frac{Cs}{\sqrt{m_1}} \left(\frac{P_{1,A}}{\sqrt{T_A}} - \frac{P_{1,B}}{\sqrt{T_B}} \right).$$

Il flusso del gas 2 in senso inverso è

$$N_2 = \frac{Cs}{\sqrt{m_2}} \left(\frac{P_{2,B}}{\sqrt{T_B}} - \frac{P_{2,A}}{\sqrt{T_A}} \right).$$

All'istante iniziale, quando $P_{2,A} = P_{1,B}$, si ha

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \sqrt{\frac{T_B}{T_A}} \frac{P_1}{P_2}. \tag{95.4}$$

In particolare, se le temperature e le pressioni iniziali sono le stesse da entrambi i lati della parete, si ha

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

I flussi d'effusione, quando tutte le altre condizioni siano uguali, sono inversamente proporzionali alle radici quadrate dalle masse delle molecole. Su ciò è fondato uno dei metodi di separazione degli isotopi: in questo metodo viene utilizzata una membrana che ha una grande quantità di piccoli orifizi.

3. Effusione termica. Supponiamo che due recipienti 1 e 2 siano collegati tra loro da un tubo (fig. 87) e siano mantenuti a temperature differenti T_1 e T_2. Se la sezione trasversale del tubo è molto grande rispetto alla lunghezza

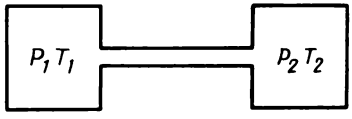

Fig. 87.

del cammino libero, il gas può essere assimilato ad un mezzo continuo. La condizione di equilibrio in questo caso ha carattere idrodinamico: in entrambi i recipienti debbono essere uguali le pressioni P_1 e P_2. Nel caso contrario, quando la lunghezza del cammino libero è molto grande rispetto alla sezione trasversale del tubo, l'approccio idrodinamico è inapplicabile. La condizione di equilibrio richiede che i numeri medi di particelle di gas, passanti attraverso il tubo nei due sensi, siano uguali. Questa condizione

porta alla relazione (95.3) che, nelle nuove notazioni, diventa

$$\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} . \tag{95.5}$$

Quindi, se le temperature T_1 e T_2 sono differenti, allo stato di equilibrio saranno diverse anche le pressioni P_1 e P_2.

Supponiamo ora che un recipiente sia diviso in due parti da una parete di separazione porosa, e queste parti siano mantenute a differenti temperature T_1 e T_2. Le dimensioni dei pori siano piccole rispetto alla lunghezza del cammino libero. (Di solito le pareti di separazione porose soddisfano già questa condizione a pressione atmosferica.) Allora al caso in considerazione è applicabile la relazione (95.5). Se le pressioni iniziali P_1 e P_2 erano uguali, il gas comincerà a fluire dalla temperatura più bassa verso quella più alta. Quest'effetto si dice *effusione termica* o *effetto Knudsen* (1871—1949).

Pohl (nato nel 1884) ha immaginato la seguente dimostrazione di quest'effetto. Si prende un bicchiere poroso di argilla non cotta, all'interno del quale si trova un riscaldatore elettrico (si veda fig. 88). L'aria può uscire dal bicchiere attraverso un tubo di vetro la cui estremità inferiore è im-

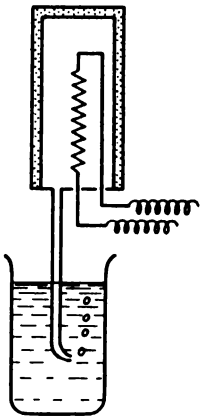

Fig. 88.

mersa in acqua. Essendo la temperatura all'interno del bicchiere più elevata di quella dell'aria circostante, l'aria esterna viene continuamente aspirata all'interno del bicchiere. La pressione all'interno del bicchiere cresce e l'eccesso d'aria esce continuamente attraverso il tubo di vetro sotto forma di bollicine d'aria.

L'effusione termica è importante in diversi fenomeni naturali. Di giorno la superficie della Terra è riscaldata dai raggi solari. L'aria contenuta

negli strati più profondi della Terra esce attraverso i capillari sulla superficie e viene diffusa dal vento. Di notte lo strato esterno della Terra si raffredda ed appare un flusso inverso d'aria verso gli strati più profondi della Terra. Così avviene lo scambio d'aria nella Terra, necessario per una vita normale della vegetazione.

4. La condizione (95.5) non è semplice da giustificare. Questa condizione sarebbe evidente, se il tubo di collegamento fosse infinitamente corto. In questo caso lo si potrebbe considerare come un piccolo foro nella parete di separazione tra gli scomparti 1 e 2. Ma se il tubo di collegamento è lungo, la questione si complica. Ammettiamo che il tubo di collegamento abbia una forma cilindrica. Dall'estremità sinistra in questo tubo penetrano ad ogni secondo $N_1 = 1/4\, n_1\bar{v}_1 s$ particelle. Una parte di queste particelle è riflessa all'interno del recipiente 1, l'altra parte passa nel recipiente 2. Il numero di particelle passate può essere presentato nella forma $N_{12} = 1/4\, n_1\bar{v}_1 s\alpha_{12}$, dove α_{12} è il « coefficiente di trasmissione » nel senso che va dal recipiente 1 al recipiente 2. Nel senso inverso da 2 a 1 passano $N_{21} = 1/4\, n_2\bar{v}_2\alpha_{21}$ particelle, dove α_{21} è il coefficiente di trasmissione in questo senso. In regime stazionario $N_{12} = N_{21}$, cioè

$$\alpha_{12} n_1 \bar{v}_1 = \alpha_{21} n_2 \bar{v}_2. \tag{95.6}$$

Dobbiamo ora dimostrare la relazione $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ ed è proprio qui la difficoltà. Il fatto che questa relazione sia valida sembra essere dimostrato dai ragionamenti seguenti. Il coefficiente di trasmissione di un gas ultrararefatto attraverso il tubo non può dipendere dalla sua pressione, perché le molecole di questo gas non entrano praticamente in collisione tra loro, ma subiscono collisioni solo con le pareti del tubo. È molto più difficile mettere in evidenza il ruolo della temperatura. I valori dei coefficienti α_{12} e α_{21} dipendono dalla natura dell'interazione delle molecole con la parete. Ammettiamo che le molecole di gas si portino in equilibrio termico con la parete del recipiente in conseguenza di una o poche collisioni, poiché la loro riflessione diventa isotropa. Se quest'ipotesi è valida, la parte relativa di molecole eliminate dal fascio per riflessione deve dipendere solo dalla temperatura del punto di collisione, indipendentemente dal senso di propagazione del fascio. Un fascio si propaga nel senso delle temperature crescenti, e l'altro verso le temperature decrescenti. I punti sulla superficie del tubo, in cui le molecole sono riflesse ed eliminate dai fasci, sono percorsi in successione inversa dei due fasci. Ma questa circostanza non può influenzare la perdita delle particelle in conseguenza di tutte le riflessioni, e pertanto $\alpha_{12} = \alpha_{21}$. Allora la (95.6) viene ridotta a

$$n_1\bar{v}_1 = n_2\bar{v}_2, \tag{95.7}$$

e questa relazione è facilmente riducibile alla forma (95.5). Il fatto che la legge (95.5) sia confermata dall'esperienza può essere considerato una prova sperimentale della relazione $\alpha_{12} = \alpha_{21}$.

5. Effusione isoterma attraverso una parete porosa. Supponiamo che un recipiente sia diviso in due da una parete porosa che separa gas differenti; le dimensioni dei pori siano piccole rispetto alla lunghezza del cammino libero. Se le pressioni e le temperature dei gas sono uguali, è valida la relazione (95.5). Se $m_1 > m_2$, si ha $N_1 < N_2$. Ciò significa che il gas più leggero passerà più rapidamente attraverso la parete di quello più pesante. Quest'effetto si dice *effusione isotermica attraverso una parete porosa*.

Prendiamo un contenitore A in argilla porosa collegato con un tubo C ad un manometro M ad acqua fatto ad U (fig. 89). Copriamo il nostro contenitore con un largo bicchiere di vetro B e facciamo passare nell'intercapedine tra i due recipienti una corrente di idrogeno. In conseguenza dell'effu-

sione isoterma l'idrogeno entra nel bicchiere poroso più rapidamente di quanto non ne esca l'aria. Il manometro mostrerà un aumento di pressione all'interno del bicchiere poroso. Se ora si toglie il bicchiere di vetro, la pressione nel contenitore poroso comincerà a diminuire fino a diventare inferiore alla pressione dell'aria esterna.

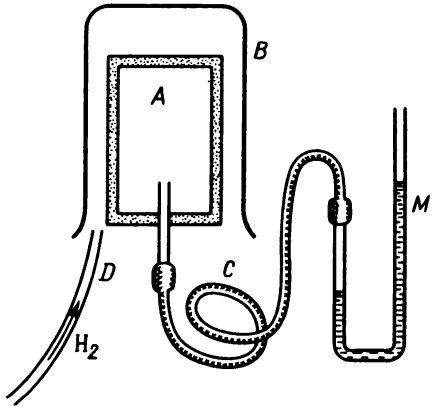

Fig. 89.

6. Slittamento termico. Supponiamo che la superficie di un corpo sia riscaldata in modo non uniforme. Supponiamo per semplificare che questa superficie sia piana e la temperatura cresca lungo l'asse X (fig. 90). Il gas a contatto con la superficie del corpo si riscalda in modo non uniforme. Negli urti con il corpo le molecole di gas gli cedono un impulso sia normale

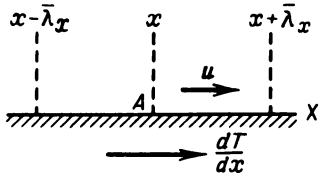

Fig. 90.

che tangenziale. Ma poiché le molecole che provengono da destra hanno velocità termiche maggiori, esse forniscono al corpo un impulso tangenziale più grande di quello fornito da molecole provenienti da sinistra. Nasce quindi una forza tangenziale agente sul corpo da destra a sinistra. Per la terza legge di Newton, lo strato di gas adiacente al corpo deve essere sottoposto all'azione di una forza uguale e contraria. Il gas sarà messo in moto nel senso dell'asse X, cioè nel senso delle temperature crescenti. Quest'effetto si chiama *slittamento termico*.

È facile valutare la velocità u del gas, quando il processo di slittamento termico diventa stazionario. Indichiamo con $\bar{v}_x$ il valore medio del modulo della componente x della velocità termica di una molecola di gas, e $\bar{\lambda}_x$ il valore medio del modulo della proiezione sull'asse X del cammino libero. Consideriamo sulla superficie un punto A qualsiasi di coordinata x. Per determinare l'impulso trasferito nel punto A si può ragionare come se tutte le molecole, che giungono in questo punto, avessero subito le ultime collisioni nei piani $x + \bar{\lambda}_x$ e $x - \bar{\lambda}_x$ (si veda il § 89, punto 2). Se il gas slitta con velocità u, i valori medi della velocità delle molecole lungo l'asse X in questi piani sono $\bar{v}_x(x + \bar{\lambda}_x) - u$ e $\bar{v}_x(x - \bar{\lambda}_x) + u$. Quando il regime è stazionario, il trasferimento di impulso tangenziale cessa e questo implica che sia

$$\bar{v}_x(x + \bar{\lambda}_x) - u = \bar{v}_x(x - \bar{\lambda}_x) + u,$$

da cui

$$u = \bar{\lambda}_x \frac{d\bar{v}_x}{dx}.$$

Si ha evidentemente $\bar{\lambda}^2 = \bar{\lambda}_x^2 + \bar{\lambda}_y^2 + \bar{\lambda}_z^2 = 3\bar{\lambda}_x^2$. Senza commettere errori grossolani, poniamo $\bar{\lambda}_x = \lambda/\sqrt{3}$. Inoltre, $m\bar{v}_x^2 \approx kT$. Utilizzando queste relazioni, si ottiene

$$u \approx \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{k}{3mT}}\frac{dT}{dx} \approx \frac{\lambda}{3}\sqrt{\frac{k}{mT}}\frac{dT}{dx}. \tag{95.8}$$

Di qui si vede che lo slittamento termico può essere notevole solo nei gas rarefatti, essendo $\lambda \sim 1/P$.

7. Effetto radiometrico. *L'effetto radiometrico consiste nel fatto che i corpi, riscaldati in modo non uniforme e posti in gas rarefatti, si mettono spontaneamente in moto nella direzione che va dal lato caldo a quello freddo.* Il riscaldamento non uniforme è di solito realizzato inviando su una faccia del corpo una radiazione.e proprio questo ha dato il nome all'effetto. Le forze che mettono in moto un corpo si chiamano *radiometriche*. Se ne possono distinguere di due tipi, a seconda della loro origine. La prima forza radiometrica è dovuta allo slittamento termico del gas dalle regioni meno calde a quelle più calde. A causa della viscosità, questo moto trascina una certa massa di gas vicina al corpo (si veda la fig. 91, dove è rappresen-

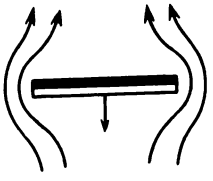

Fig. 91.

tata in sezione la corrente di gas attorno ad una placca, la cui superficie riscaldata è annerita). In virtù della legge della conservazione dell'impulso, il corpo inizia un moto in senso inverso, cioè con la faccia fredda in avanti. Quindi se il corpo si muove, una forza agisce su di esso nella direzione del moto. L'esistenza di questa forza spiega il fenomeno di accumulazione della polvere sulle pareti fredde vicine alle caldaie per il riscaldamento centrale,

poiché essa sposta le particelle di polvere sospese nell'aria nella direzione che va dai corpi caldi a quelli freddi.

La seconda forza radiometrica ha un'origine diversa. Le molecole di gas urtando la faccia più riscaldata di un corpo gli forniscono un impulso più grande di quello ceduto da molecole che si riflettono dalla faccia meno riscaldata. Questa è la ragione per cui si ha una forza radiometrica diretta dalla faccia più riscaldata di un corpo verso quella meno riscaldata.

La prima forza predomina nei gas debolmente rarefatti, ed è inversamente proporzionale alla pressione, come si può vedere con l'aiuto della formula (95.8). La seconda forza gioca un ruolo principale nei gas fortemente rarefatti, essa è proporzionale alla pressione. Nella regione intermedia entrambe le forze sono presenti.

L'effetto radiometrico a basse pressioni può essere facilmente osservato per mezzo del *radiometro di Crookes* (1832—1919). La parte principale di questo apparecchio è costituita da alette di mica attaccate ad un piccolo giogo che ruota sull'estremità di un ago. Quindi, le alette possono ruotare attorno ad un asse verticale praticamente senza attrito. Le alette sono annerite da un lato e si trovano in una boccia di vetro ad alto vuoto. Illuminate, le alette cominciano a ruotare con la faccia non annerita in avanti.

Problema

L'effusione isoterma di un gas attraverso una parete di separazione porosa (i cui pori sono piccoli rispetto alla lunghezza del cammino libero) è utilizzata per la separazione degli isotopi. Una miscela naturale di isotopi viene posta in un recipiente a pareti porose. Il gas, che ha attraversato i pori del recipiente in conseguenza dell'effusione viene posto in un recipiente speciale, e quindi sottoposto a parecchi cicli successivi di effusione, fino ad ottenere il grado di separazione richiesto. Quanti cicli d'effusione debbono essere eseguiti per aumentare di 10 volte il rapporto delle concentrazioni degli isotopi leggeri e pesanti, se i loro pesi molecolari sono uguali a μ_1 e μ_2 rispettivamente?

Risposta.

$$N \geqslant \frac{2}{\log \frac{\mu_2}{\mu_1}}.$$

§ 96. *Flusso molecolare di un gas evanescente lungo un tubo rettilineo*

1. Il flusso di un gas evanescente lungo un tubo differisce notevolmente dal flusso di Poiseuille di un liquido viscoso o di un gas denso. Questa differenza è dovuta al fatto che il flusso del gas evanescente è determinato solo dalle collisioni delle sue molecole con le pareti del tubo, mentre le collisioni tra molecole sono praticamente inesistenti. Il flusso di un gas evanescente presenta la seguente particolarità: il moto delle molecole di gas

che entrano nel tubo da un'estremità è assolutamente indipendente dal moto delle molecole che entrano dall'altra. Il flusso totale di molecole lungo il tubo può essere rappresentato come differenza di due flussi indipendenti che si muovono in senso contrario. Se questa condizione è verificata, si dice che siamo in presenza di un *flusso molecolare* o *flusso di Knudsen*.

2. Consideriamo in flusso molecolare stazionario lungo un tubo la cui lunghezza l è molto grande rispetto alla sua sezione trasversale a. (Nel caso di un tubo cilindrico a è il suo raggio.).

Supponiamo dapprima che ad un'estremità del tubo entrino ogni secondo N_1 molecole, ed all'altra estremità sia mantenuto un vuoto totale. Calcoliamo il numero di molecole N che attraversano tutto il tubo ed escono dall'altra estremità. Il numero N dipende sostanzialmente dal tipo di urto delle molecole con le pareti del tubo. Se, ad esempio, le pareti del tubo fossero assolutamente lisce, tutte le molecole che entrano nel tubo da un'estremità, uscirebbero dall'altra, cioè sarebbe $N = N_1$. In realtà tale caso non avviene mai. Nell'esperienza reale una parte notevole di molecole, dopo aver urtato contro la parete del tubo, torna indietro. La dipendenza di N da N_1 e dai parametri del tubo può essere determinata con considerazioni dimensionali. Il meccanismo di questo fenomeno implica che deve esistere una relazione funzionale tra le grandezze N, N_1, a, l. Con queste grandezze si possono formare due combinazioni adimensionali indipendenti: N/N_1 e a/l. Nel flusso lungo il tubo, una di queste combinazioni deve essere funzione dell'altra: $\frac{N}{N_1} = f(a/l)$, di modo che

$$N = N_1 f\left(\frac{a}{l}\right).$$

La funzione $f(a/l)$ dipende dalla forma della sezione trasversale del tubo, nonché dal carattere dell'urto delle molecole con le pareti. È evidente che $f(0) = 0$, poiché per $a = 0$ il flusso uscente N s'annulla, quale che sia il valore di N_1. Supponendo che la funzione $f(a/l)$ possa essere sviluppata in serie di potenze, eseguiamo questo sviluppo e lo arrestiamo al termine lineare. Si ottiene allora

$$N = CN_1 \frac{a}{l},$$

dove C è una costante che dipende dalla forma della sezione trasversale e dal carattere dell'urto con le pareti del tubo. In particolare, la costante C dipende da come varia la temperatura della parete lungo il tubo.

Supponiamo ora che attraverso un'estremità entrino ogni secondo N_1 molecole ed attraverso l'altra N_2 molecole. Essendo entrambe le correnti indipendenti, attraverso la sezione trasversale del tubo passerà un numero di molecole uguale a

$$N = C\frac{a}{l}(N_1 - N_2). \tag{96.1}$$

Si può immaginare che il tubo colleghi due recipienti. In un recipiente sono mantenute la pressione P_1 e la temperatura T_1, nell'altro la pressione P_2 e la temperatura T_2. Se le concentrazioni delle molecole nei recipienti sono n_1 e n_2 rispettivamente, si ha

$$N_1 = 1/4\, Sn_1\bar{v}_1, \qquad N_2 = 1/4\, Sn_2\bar{v}_2,$$

dove S è l'area della sezione trasversale del tubo.

Utilizzando le relazioni $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}$ e $P = nkT$, l'espressione di N diventa

$$N = A\,\frac{a^3}{l\sqrt{m}}\left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}\right), \tag{96.2}$$

dove A è una nuova costante:

$$A = \frac{C}{\sqrt{2\pi k}}\,\frac{S}{a^2}\,. \tag{96.3}$$

La massa di gas che fluisce ogni secondo attraverso la sezione trasversale del tubo è data da

$$Q = A\sqrt{m}\,\frac{a^3}{l}\left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}\right). \tag{96.4}$$

3. I coefficienti numerici C ed A possono essere valutati con l'aiuto di ragionamenti elementari. Consideriamo un tubo circolare e supponiamo che la temperatura del gas sia la stessa lungo tutto il tubo. Il flusso di gas attraverso il tubo può essere considerato come un processo di diffusione, e questo ci permette di scrivere $N = -DS\, dn/dx$, dove $D = 1/3\, \lambda\bar{v}$ è il coefficiente di diffusione (l'asse X è orientato lungo l'asse del tubo). Se il regime è stazionario si ha $N =$ costante e pertanto $dn/dx =$ costante. Dunque, $dn/dx = (n_2 - n_1)/l$, e

$$N = \frac{1}{3}\,\lambda\bar{v}S\,\frac{n_1 - n_2}{l}\,.$$

Per un flusso di Knudsen le collisioni tra molecole possono essere trascurate. La lunghezza del cammino libero è completamente determinata dalle collisioni delle molecole con le pareti del tubo e sarà dello stesso ordine di grandezza del diametro del tubo $2a$. Accettando questo valore, otteniamo

$$N = \frac{2}{3}\,a\bar{v}S\,\frac{n_1 - n_2}{l}\,,$$

ossia

$$N = \frac{8}{3}\,\frac{a}{l}\,(N_1 - N_2). \tag{96.5}$$

Il confronto di questa formula con la (96.1) mostra che per un tubo circolare si ha

$$C = \frac{8}{3}, \quad A = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{2k}}. \tag{96.6}$$

Questo calcolo elementare mostra che, se la temperatura è costante lungo il tubo, le grandezze N e Q sono rigorosamente proporzionali alla differenza di pressione $P_1 - P_2$. Al contrario, se la temperatura varia lungo il tubo, la proporzionalità tra le stesse grandezze e la differenza $\left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}\right)$ è solo approssimativa. Essa è valida solo fino a che, nello sviluppo della funzione $f(a/l)$ in una serie di potenze, ci si può limitare al termine lineare.

Le formule (96.2) e (96.3), dove le costanti C ed A hanno i valori numerici (96.6), si chiamano *formule di Knudsen*.

4. La formula (96.4) mostra che, a parità di condizioni, *il consumo di gas Q è proporzionale al cubo del raggio del tubo*. Questa condizione deve sempre essere presente nella costruzione degli impianti a vuoto. Ammettiamo che la potenza di una pompa ad alto vuoto permetta di estrarre V litri di gas al secondo, mentre il tubo, che collega la pompa con la camera da svuotare, è capace di lasciar passare nello stesso tempo v litri. Se $v \ll V$ è inutile utilizzare una pompa così potente. Per l'impiego razionale di una pompa le dimensioni del tubo di collegamento debbono essere scelte in moto che sia $v \sim V$.

5. Diamo ora una dimostrazione più rigorosa delle formule ottenute basandoci sulla teoria cinetica. Il punto essenziale della nostra dimostrazione sarà l'ipotesi concernente la natura dell'interazione tra le molecole e le pareti del tubo. Supponiamo che dopo un urto con la parete le molecole siano riflesse indietro in modo che le loro velocità siano distribuite secondo la legge di Maxwell per una temperatura uguale a quella della parete. Quest'ipotesi significa che le molecole di gas assumono la temperatura della parete e le loro velocità sono distribuite in modo isotropo già dopo un solo urto con la parete. Benché ciò non sia perfettamente esatto, quest'ipotesi è la più semplice e nel problema considerato porta a risultati corretti.

Per essere rigorosi, dobbiamo riconoscere che ci siamo espressi in modo inesatto. Le molecole riflesse possono solo allontanarsi dalla parete, tra loro non ci sono molecole che si dirigono verso la parete. Pertanto si può parlare solo in modo convenzionale di distribuzione maxwelliana delle velocità delle molecole riflesse. Il senso della nostra ipotesi consiste nel fatto che se le molecole riflesse sono completate da uno stesso numero di molecole che si muovono con velocità uguali ed opposte, si ottiene la distribuzione di Maxwell.

Supponiamo ora che contro un elemento d'area S urtino N_{col} molecole al secondo. Calcoliamo quante di queste N_{col} molecole si riflettono nell'angolo solido $d\Omega$ il cui asse fa un angolo ϑ con la normale all'area S (fig. 92). Essendo, per ipotesi, la distribuzione angolare e di velocità delle molecole riflesse indipendente dalle velocità e dalla direzione di moto delle molecole

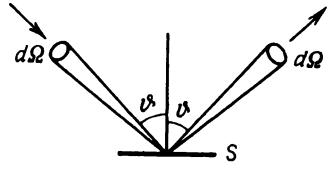

Fig. 92.

incidenti, si può supporre che le molecole sia incidenti che riflesse soddisfino la legge di distribuzione di Maxwell. Sia n il numero di molecole contenute nell'unità di volume. Allora il numero di molecole comprese nell'angolo solido $d\Omega$, che arrivano nell'unità di tempo sull'area S sotto un angolo ϑ rispetto alla normale, è uguale a $n\bar{v}S \cos \vartheta \dfrac{d\Omega}{4\pi}$. Un numero dN_{col} di molecole sarà riflesso in un angolo solido $d\Omega$, simmetrico al precedente rispetto alla normale a S. Il numero totale di molecole incidenti è dato dalla formula (75.5), cioè $N_{col} = 1/4\, n\bar{v}$. Introducendo questo valore, si ottiene

$$dN_{col} = \frac{N_{col}}{\pi} \cos \vartheta \, d\Omega. \tag{96.7}$$

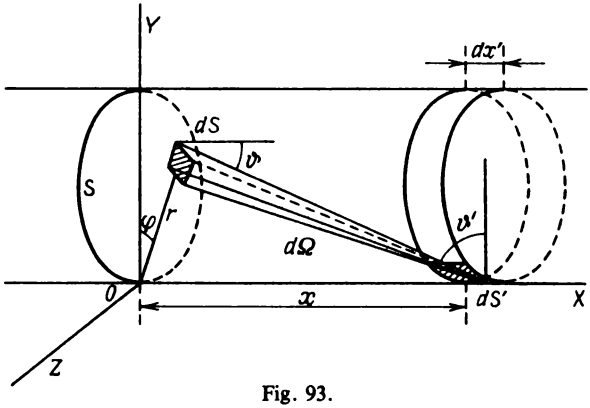

Fig. 93.

6. Ritorniamo al problema del flusso molecolare di un gas attraverso un tubo. Poniamo che il tubo sia cilindrico e di raggio a. Essendo il consumo di gas lo stesso in tutte le sezioni del tubo, per calcolarlo si può scegliere una sezione S a metà del tubo (fig. 93). Il piano della sezione S viene fatto

coincidere con il piano coordinato YZ, l'asse X è orientato lungo una generatrice del cilindro. Sia dS un elemento infinitesimo d'area nella sezione trasversale S. Prendiamo sulla superficie laterale del cilindro una zona infinitamente corta di larghezza dx' e su questa zona un'area elementare dS'. Dal centro dell'area dS' l'area dS è vista sotto un angolo solido $d\Omega = \dfrac{dS \cos \vartheta}{R^2}$. Il numero di molecole dN che si muovono dall'area dS' e passano ogni secondo attraverso dS è uguale a

$$dN = \frac{N_{\text{col}}}{\pi} \cos \vartheta' \, d\Omega = \frac{N_{\text{col}} \cos \vartheta \cos \vartheta'}{\pi R^2} \, dS \, dS',$$

dove R è la distanza tra dS' e dS, ϑ e ϑ' gli angoli che formano le normali a dS e dS' con la retta che collega i centri di questi elementi d'area. Il numero N_{col} corrisponde alla disposizione di dS' ed è funzione della sua coordinata x: $N_{\text{col}} = N_{\text{col}}(x)$.

Per calcolare il numero totale N di molecole che attraversano per unità di tempo la sezione S, si deve integrare l'espressione di dN rispetto alla sezione S ed alla superficie laterale del cilindro. Ma poiché tutte le aree dS' della zona cilindrica sono simmetriche rispetto alla sezione S, dS' può essere subito sostituita con l'area della zona, uguale a $2\pi a \, dx$. Per semplificare i calcoli, il vertice dell'angolo solido $d\Omega$ può essere posto sull'asse Y, come indicato nella fig. 93. Siano y e z le coordinate di centro di dS. Si ha allora

$$\cos \vartheta = \frac{x}{R}, \qquad \cos \vartheta' = \frac{y}{R}, \qquad N = 2a \int y \, dS \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} N_{\text{col}}(x) \frac{x}{R^4} \, dx.$$

Se il numero di urti N_{col} fosse lo stesso lungo tutto il tubo, cioè non dipendesse da x, l'espressione integranda $N_{\text{col}}(x)\, x / R^4$ sarebbe una funzione dispari di x e l'integrale in x s'annullerebbe. Notando ciò e supponendo che la funzione $N_{\text{col}}(x)$ vari lungo il tubo non troppo rapidamente, sviluppiamola in serie di potenze di x fino al termine in x^2:

$$N_{\text{col}} = N_{\text{col}}(0) + \left(\frac{dN_{\text{col}}}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 N_{\text{col}}}{dx^2}\right)_{x=0} x^2.$$

Integrando su x, il primo e l'ultimo termine non contribuiscono in alcun modo all'integrale ed otteniamo

$$N = 2a \frac{dN_{\text{col}}}{dx} \int y \, dS \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \frac{x^2}{R^4} \, dx.$$

Considerando che il tubo è lungo, estendiamo nell'ultimo integrale i limiti di integrazione sino all'infinito. Per calcolare tutto l'integrale introduciamo nel piano della sezione S le coordinate polari r e φ, ponendo l'origine delle coordinate polari nel punto O. Si ha allora $y = r \cos \varphi$, $R^2 = r^2 + x^2$, $dS = r dr\, d\varphi$, e perciò

$$N = 2a \frac{dN_{\text{col}}}{dx} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos \varphi\, d\varphi \int_0^{2a \cos \varphi} r^2\, dr \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{r^2 + x^2}\, dx.$$

L'integrale in x è uguale a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{r^2 + x^2}\, dx = \left(\frac{1}{2r} \operatorname{arctg} \frac{x}{r} - \frac{1}{2} \frac{x}{r^2 + x^2}\right)_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\pi}{2r}.$$

Dopo l'integrazione completa si ottiene

$$N = \frac{8\pi a^3}{3} \frac{dN_{\text{col}}}{dx}. \tag{96.8}$$

Nel caso di flusso stazionario la grandezza N e la derivata $\frac{dN_{\text{col}}}{dx}$ restano costanti lungo il tubo. Utilizzando questo fatto, nonché l'espressione $N_{\text{col}} = 1/4\, n\bar{v}$, si ottiene senza difficoltà

$$\frac{dN_{\text{col}}}{dx} = \frac{N_1 - N_2}{\pi a^2 l}.$$

Sostituendo questa espressione nella formula (96.8), si ritrova la formula (96.5).

La coincidenza dei valori numerici del coefficiente C nelle dimostrazioni rigorosa ed approssimata è certamente casuale.

Problemi

1. Un recipiente di vetro a pareti di spessore $l = 5$ mm e di capacità $V = 1$ l è riempito di azoto ed è circondato dal vuoto. In una parete del cilindro compare un canale cilindrico di raggio $a = 0{,}1$ mm. La pressione iniziale del gas nel recipiente è tanto piccola che il raggio del canale è trascurabilmente piccolo rispetto al cammino libero medio delle molecole di gas. Come varia nel tempo la concentrazione delle molecole d'azoto nel recipiente? Determinare il tempo τ che impiega la pressione del gas all'interno del recipiente per diminuire di e volte, se la temperatura è mantenuta costante ed uguale a $T = 300$ K.

Risposta.

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{3Vl}{2\pi a^3 \bar{v}} = 5 \cdot 10^3 \text{ s} = 83{,}4 \text{ min}.$$

2. Un recipiente di vetro completamente svuotato, a pareti di spessore $l = 3$ mm e di capacità $V = 1$ l, è immerso in un'atmosfera di anidride carbonica (CO_2). In una parete del cilindro compare un canale cilindrico di diametro $D = 0{,}1$ mm. La pressione del gas circostante è tanto piccola che il diametro del canale è trascurabilmente piccolo rispetto al cammino libero medio delle molecole di gas. Calcolare la variazione, in funzione del tempo, della concentrazione delle molecole gassose nel recipiente, nonché determinare il tempo che impiega la pressione del gas all'interno del recipiente per diventare uguale a $(e - 1)/e = 0{,}628$ della pressione del gas circostante, ad una temperatura costante di 300 K.

Risposta.

$$n = n_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right),$$

$$\tau = \frac{12Vl}{\pi D^3\bar{v}} = 3 \cdot 10^4\ \text{s} = 5 \cdot 10^2\ \text{min} = 8{,}33\ \text{ore}.$$

3. Due recipienti di volume V_1 e V_2 sono collegati tra loro da un capillare di raggio a e lunghezza l lungo il quale scorre un flusso isotermo di Knudsen. Come varieranno le concentrazioni n_1 e n_2 delle molecole di gas nei recipienti se i loro valori iniziali erano n_{10} e n_{20}?

Soluzione. La corrente è descritta dal sistema di equazioni differenziali:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{n_2 - n_1}{\tau_1}, \quad \frac{dn_2}{dt} = \frac{n_1 - n_2}{\tau_2},$$

dove

$$\tau_1 = \frac{3V_1 l}{2\pi a^3\bar{v}}, \quad \tau_2 = \frac{3V_2 l}{2\pi a^3\bar{v}}.$$

Sottraendo un'equazione dall'altra, otteniamo

$$\frac{d}{dt}(n_1 - n_2) = -\frac{n_1 - n_2}{\tau},$$

dove

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}.$$

Integrando e tenendo conto delle condizioni iniziali, otteniamo

$$n_1 - n_2 = (n_{10} - n_{20})e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Sostituiamo questo valore nel sistema di equazioni iniziale ed integriamo. Si ottiene in definitiva

$$n_1 = \frac{n_{10}\tau_1 + n_{20}\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} + \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2}(n_{10} - n_{20})e^{-\frac{t}{\tau}},$$

$$n_2 = \frac{n_{20}\tau_2 + n_{10}\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} + \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}(n_{20} - n_{10})e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

VIII. GAS REALI

§ 97. *Forze molecolari e deviazioni dalle leggi dei gas perfetti*

1. Le leggi dei gas perfetti sono leggi approssimate e troviamo deviazioni da questa legge di carattere sia quantitativo che qualitativo. Le deviazioni quantitative si manifestano poiché l'equazione di Clapeyron $PV = RT$ è verificata solo in modo approssimato dai gas reali. Le deviazioni di carattere qualitativo testimoniano l'esistenza di differenze profonde tra gas perfetti e reali. I gas reali possono essere ridotti allo stato liquido ed a quello solido, e questo sarebbe irrealizzabile se i gas verificassero rigorosamente l'equazione di Clapeyron.

Le deviazioni dalle leggi dei gas perfetti sono dovute al fatto che tra le molecole dei gas esistono forze d'interazione, che sono trascurate nella teoria dei gas perfetti. Queste forze possono determinare la formazione di composti chimici, ed allora esse sono chiamate *forze chimiche* o *forze di valenza*. Se i composti chimici non si formano, le forze d'interazione tra le molecole e gli atomi sono dette *forze molecolari*. Supporremo che in un gas le reazioni chimiche non avvengano o che esse siano terminate, e quindi le forze chimiche saranno trascurate. Se il gas è ionizzato, sorgono forze *d'attrazione e repulsione coulombiane* tra gli ioni. Queste forze determinano il comportamento del *plasma* che è *gas ionizzato quasi-neutro*. (Si dice gas quasi-neutro, il gas in cui le cariche degli ioni positivi sono esattamente compensate dalle cariche degli ioni negativi.) La fisica del plasma è un grande ramo della fisica in pieno sviluppo, che trova numerose applicazioni in astrofisica, nella teoria della propagazione delle onde radio, nel problema delle reazioni termonucleari, ecc. Ma è prematuro parlare qui delle proprietà del plasma, il suo studio esige la conoscenza preliminare di altre parti della fisica (elettricità, fisica atomica). Qui considereremo solo gas composti di molecole o atomi *elettricamente neutri*. Per la loro natura le forze chimiche non si distinguono da quelle molecolari, poiché le une e le altre sono forze *d'interazione elettrica* tra le cariche elementari, da cui sono costruiti gli atomi e le molecole. Ma la comprensione della natura delle forze molecolari e chimiche diventò possibile solo con la meccanica quantistica. Non avendo la possibilità di considerare questo problema, ci limitiamo ad alcune osservazioni, restando sempre nel quadro di concezioni classiche.

2. A grandi distanze le forze molecolari sono forze attrattive che si chiamano anche *forze di Van der Waals*, dal nome del fisico olandese che stabilì i fondamenti della teoria molecolare dei gas reali. Ma come possono apparire forze d'attrazione tra molecole complesse, costituite da cariche elementari, se queste molecole sono elettricamente neutre? Per comprenderlo, è necessario prendere in considerazione due circostanze. Primo, le cariche di segno opposto, all'interno di una molecola, non si trovano in uno stesso punto. Grazie a questo fatto la loro azione esterna non viene completamente eliminata: attorno ad ogni atomo o molecola si ha un campo elettrico decrescente in modo più o meno rapido con l'aumento della distanza. Secondo, sotto l'azione di un campo esterno la posizione o il moto delle cariche all'interno di una molecola si modifica leggermente in modo che le cariche positive si spostano in una direzione e quelle negative nella direzione opposta. Questo fenomeno è detto *polarizzazione elettrica*. Immaginiamo ora che due molecole composte 1 e 2, elettricamente neutre, siano a una distanza tanto piccola tra loro che il campo elettrico E_1, creato dalla prima molecola nel punto in cui si trova la seconda, abbia ancora un'intensità notevole. Per azione di questo campo la molecola 2 *si polarizza*, ed il campo elettrico E_2, che agisce nel punto in cui si trova la prima molecola, si rafforza, e quindi si polarizza anche la prima molecola, il che implica il rafforzamento del campo E_1, ecc. In conseguenza di questi processi le molecole presentano l'una all'altra facce inversamente cariche. Esse si attirano come calamite rivolte l'una all'altra con i poli opposti. Queste forze si chiamano *forze di dispersione*. L'origine di questo termine è dovuto al fatto che la polarizzabilità delle molecole determina anche la *suscettività dielettrica* e *l'indice di rifrazione* dei gas (dispersione ottica).

Oltre alle forze di dispersione tra le molecole di gas possono anche agire le cosiddette *forze dipolari* , che sono anch'esse forze di attrazione, più deboli delle forze di dispersione. Inoltre, le forze dipolari dipendono dalla temperatura del gas, e si manifestano quando le molecole di gas sono polarizzate in assenza di qualsiasi campo elettrico esterno. Queste molecole sono dette *polari*. Le molecole polari in un campo elettrico esterno si orientano come un ago magnetico in un campo magnetico. Immaginiamo due molecole polari interagenti. Nel campo elettrico di una molecola la seconda tende a orientarsi lungo il campo, in modo che le molecole ruotano per porsi con le estremità opposte affacciate l'una verso l'altra. Come risultato apparirà una forza d'attrazione. Visto che l'orientazione è sempre perturbata dall'agitazione termica, è evidente che le forze dipolari debbono dipendere dalla temperatura del gas.

Se la distanza tra le molecole è grande rispetto alle loro dimensioni, è facile dimostrare che le forze di dispersione e quelle dipolari debbono decrescere in modo inversamente proporzionale alla distanza elevata alla settima potenza. Questo risultato non sarà mai utilizzato e perciò non daremo qui la sua dimostrazione. Il lettore stesso potrà facilmente eseguire i corrispondenti calcoli dopo aver studiato l'elettricità.

È evidente che le considerazioni svolte non sono sufficienti. La teoria classica non ha, in generale, la capacità di risolvere in modo conseguente il problema delle forze molecolari e chimiche. Ciò si vede dal fatto che essa non può spiegare l'esistenza degli atomi e delle molecole come sistemi complessi costituiti da particelle elementari elettricamente cariche. Dal punto di vista della teoria classica questi sistemi non potrebbero essere stabili.

A piccole distanze, i gusci elettronici delle particelle interagenti penetrano mutuamente l'uno nell'altro e le forze d'attrazione molecolare si trasformano in forze di repulsione. La teoria fondata sulla meccanica quantistica dimostra che le forze di repulsione sono molto grandi quando la distanza tra le particelle interagenti diventa molto piccola. Queste forze decrescono molto rapidamente all'aumentare della distanza. Quando la distanza diventa superiore al « diametro » delle particelle interagenti le forze di repulsione decrescono esponenzialmente.

3. È comodo caratterizzare l'interazione tra le molecole per mezzo dell'energia potenziale d'interazione $U(x)$ in funzione della distanza x tra i centri delle molecole quando si trovano in prossimità l'una dall'altra. In base a quanto esposto la funzione $U(x)$ deve avere la forma graficamente rappresentata nella figura schematica 94. Essa presenta un minimo nel punto in cui le forze d'attrazione sono compensate dalle forze di repulsione.

Nella teoria dei gas risultati soddisfacenti si ottengono con la seguente approssimazione della funzione $U(x)$:

$$U(x) = \frac{a_1}{x^{12}} - \frac{a_2}{x^6}, \tag{97.1}$$

dove a_1 ed a_2 sono costanti. Questa formula definisce il *potenziale di Lennard-Jones*. Il primo termine corrisponde alle forze di repulsione ed il secondo alle forze d'attrazione di Van der Waals. La forza d'attrazione decresce in modo inversamente proporzionale alla settima potenza della distanza (essendo $F = -dU/dx$). Pertanto il termine $-a_2/x^6$ può essere considerato come fondato da un punto di vista teorico (per grandi valori di x). Quanto al primo termine, esso deve essere considerato come una semplice approssimazione.

Nella teoria dell'equazione di stato di Van der Waals viene utilizzata un'approssimazione ancor più grossolana. Visto che la curva $U(x)$ sale molto rapidamente quando x è molto piccolo, questo tratto della curva viene sostituito con una retta verticale, come rappresentato nella fig. 94 con la curva punteggiata. Se d è la distanza tra questa retta e l'origine delle coordinate, i centri delle particelle interagenti non possono avvicinarsi ad una distanza inferiore. Perciò l'approssimazione considerata corrisponde al *modello delle palle rigide*, tra le quali agiscono forze d'attrazione. Nel seguito utilizzeremo appunto questo modello. Le forze di repulsione sono introdotte nel modello ponendo che le dimensioni delle palle siano finite.

Queste forze si manifestano solo negli istanti di collisione. La distanza d gioca il ruolo di *diametro della molecola*, che è una grandezza definita in modo impreciso.

La nozione di *sfera d'azione di una molecola* è ancor più indefinita; questa nozione viene introdotta quando si pone che le forze d'attrazione su una molecola si manifestano solo all'interno di una data sfera ed all'esterno sono supposte nulle. È chiaro che il raggio della sfera d'azione non può

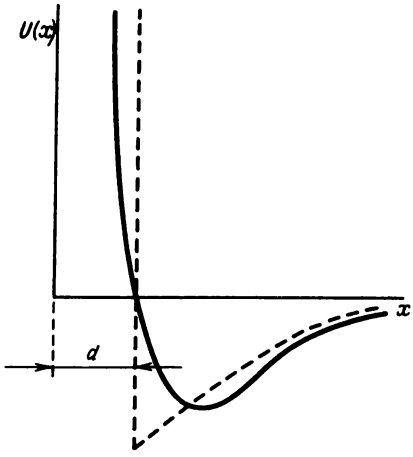

Fig. 94.

essere definito esattamente, poiché ciò dipende dal grado di precisione richiesto dai calcoli. Esso è all'incirca dell'ordine di 10^{-7} cm.

§ 98. *Equazione di Van der Waals*

1. Teniamo ora conto dell'azione delle forze molecolari sulla forma dell'equazione di stato dei gas, utilizzando il modello delle palle rigide. Incominciamo studiando l'azione delle *forze di repulsione* o, il che è lo stesso, l'influenza delle dimensioni finite delle molecole. Supponendo che non vi siano forze d'attrazione, il ruolo delle dimensioni finite delle molecole è facile da comprendere qualitativamente. A temperatura e concentrazione costanti, il numero di urti contro una parete è più grande nel caso di molecole aventi dimensioni finite di quello che si avrebbe nel caso di molecole puntiformi. Questo è dovuto al fatto che il trasferimento di quantità di moto in un gas avviene con *velocità termiche* in uno spazio non occupato, mentre in uno spazio riempito da molecole assolutamente rigide, a *velocità infinita*. Quindi in questo caso si osserva una pressione del gas più elevata.

Studiamo ora il problema dal punto di vista quantitativo. Supporremo che la densità del gas sia abbastanza piccola per cui urti simultanei di tre o più molecole siano molto rari. Saranno quindi molto frequenti i casi in cui entrano in collisione solo due molecole, senza essere sottoposte all'influenza delle altre molecole. Tali collisioni si chiamano *pari*. Terremo conto solo delle collisioni pari e trascureremo completamente l'influenza delle collisioni triple, quadruple, ecc. È evidente che in questo modo è impossibile ottenere un'equazione di stato di un gas adatto a grandi densità. Tutto ciò che ci si può attendere da un tale procedimento è di trovare termini correttivi all'equazione di Clapeyron.

Supponiamo che in un recipiente di volume V a pareti lisce si trovino due molecole identiche *1* e *2* dotate di moto termico (fig. 95). Le molecole si

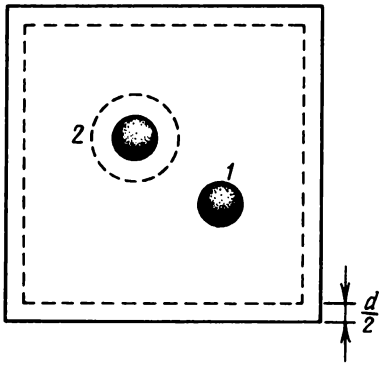

Fig. 95.

urtano ed urtano le pareti, facendo sorgere una pressione. Il valore della pressione è determinato dall'*energia cinetica totale* delle due molecole e non dipende da come quest'energia è ripartita (si veda il § 59). Calcolando la pressione, si può supporre che una molecola, ad esempio la molecola *2*, resti sempre immobile, mentre l'altra (la molecola *1*) si muova con un'energia cinetica doppia. Il risultato del calcolo non ne sarà influenzato. I centri delle molecole non possono avvicinarsi a distanza inferiore a d. Circondiamo la molecola *2* con una *sfera di protezione* di raggio d, come abbiamo fatto nel § 86, calcolando il cammino libero medio. La molecola *1* in moto può essere assimilata a un punto, e quindi non può penetrare all'interno della sfera di protezione della molecola immobile *2*. Ciò significa che il volume a disposizione della molecola *1* diminuisce del volume della sfera di protezione, cioè di $4/3\pi d^3$. Questa quantità è uguale al quadruplo della somma dei volumi di entrambe le molecole.

Supponiamo ora che il recipiente contenga N molecole identiche. Per calcolare la pressione sulla parete del recipiente si può ragionare come se una metà di esse $N/2$ fosse in riposo e fosse sostituita dalle corrispondenti

sfere di protezione, e le altre $N/2$ molecole fossero puntiformi e si muovessero con energia cinetica doppia. In questo caso è come se avessimo un gas perfetto di $N' = N/2$ molecole puntiformi a temperatura $T' = 2T$. A disposizione di queste molecole rimane un volume uguale al volume V del recipiente, diminuito del volume occupato da $N/2$ sfere di protezione delle molecole fisse. Indichiamo quest'ultimo volume con il simbolo b. Allora il volume a disposizione delle molecole in moto sarà uguale a $V - b$. La pressione esercitata da queste molecole sulle pareti del recipiente, è uguale a

$$P = n'kT' = \frac{N'}{V - b} kT' = \frac{NkT}{V - b}.$$

Se il recipiente contiene una mole di gas, si ha

$$P(V - b) = RT. \tag{98.1}$$

La quantità b è evidentemente uguale a $b = \frac{N}{2}\frac{4\pi}{3} d^3 = \frac{2\pi}{3} Nd^3$, cioè al quadruplo del volume di tutte le N molecole di gas.

2. Nella dimostrazione precedente abbiamo trascurato la seguente circostanza. Il centro di una molecola in moto non può avvicinarsi alla parete ad una distanza inferiore a $d/2$. Questo significa che il volume di uno strato di spessore $d/2$ adiacente alla parete è inaccessibile ai centri delle molecole. La frontiera di questo strato è tratteggiata nella fig. 95. Il suo volume è uguale a $S \cdot d/2$, dove S è l'area della superficie interna del recipiente. Questo volume è stato trascurato. Lo si può fare se $S \cdot d/2 \ll b$, cioè $S \ll 4/3\pi Nd^2$. Se il recipiente ha la forma di una sfera di raggio R, questa condizione si riduce a

$$R \ll d\sqrt{N}. \tag{98.2}$$

Per una mole di gas $d \sim 10^{-8}$ cm, si ha $R \ll 10^4$ cm $= 100$ m. La pressione del gas in una sfera di questo raggio sarebbe uguale a $\sim 10^{-9}$ atm.

3. Dato che la pressione P del gas non può essere negativa, dalla formula (98.1) segue che per qualsiasi pressione si ha $V > b$. Il valore $V = b$ può essere raggiunto solo per $P = \infty$. Questa conclusione è erronea. La costante b è uguale a quattro volte il volume di tutte le molecole, mentre se si assimilano le molecole a palle rigide, queste si possono sistemare tutte in un volume inferiore. Queste molecole non possono tuttavia essere sistemate nel volume $b/4$, che è esattamente uguale alla somma del volume di tutte le palle, perché anche nel caso dell'imballaggio più denso, tra le palle resteranno degli interstizi. Nel caso dell'imballaggio più denso (si veda la fig. 175,*a*) il volume totale $b/4$ di tutte le palle è uguale a $\pi/(3\sqrt{2}) = 0{,}74$ del volume di tutto il corpo (si veda il § 134). Ne segue che il volume minimo, fino al quale può essere compresso il nostro modello di gas è uguale a $\frac{3\sqrt{2}}{4\pi} b = 0{,}337\, b$ e non b, come è stato ottenuto dall'equazione (98.1). Ma

allora perché l'equazione (98.1) ci ha condotti ad una conclusione erronea? Questa equazione è stata dedotta nell'ipotesi dell'esistenza di sole collisioni pari ed è stata utilizzata in un caso in cui questa condizione non si era più verificata. Nel caso di un imballaggio molto denso ogni palla ne tocca simultaneamente alcune altre, e questi casi nella dimostrazione sono stati trascurati.

4. Consideriamo ora l'influenza delle *forze d'attrazione molecolari*. Supponendo che non esistano forze di repulsione, modifichiamo il modello di gas. Supponiamo che le molecole siano punti tra i quali agiscono forze d'attrazione. A differenza delle forze di repulsione che si manifestano solo su corte distanze, le forze d'attrazione molecolare sono *forze agenti a lunga distanza*. All'interazione partecipano contemporaneamente molte molecole e l'ipotesi di sole collisioni pari non vale più. Tracciamo attorno ad ogni molecola una sfera d'azione molecolare. Se questa sfera si trova completamente circondata dal gas, le forze che le molecole circostanti esercitano sulla molecola considerata in media si compensano (fig. 96). Ma se la molecola si trova in prossimità di una parete, la sfera d'azione molecolare si trova

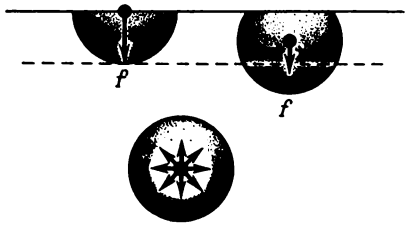

Fig. 96.

circondata solo parzialmente dal gas. Poiché le molecole che attraggono la molecola considerata all'interno del gas sono più numerose delle molecole che la attraggono verso l'esterno, le forze non si compensano più. Dunque, in prossimità della parete si forma *uno strato di gas periferico* il cui spessore è uguale al raggio della sfera d'azione molecolare. Ogni molecola di questo strato subisce in media l'azione di una forza f diretta verso l'interno del gas. La forza f ha un massimo quando la molecola è in contatto con la parete e diminuisce allontanandosi da essa.

Quando una molecola urta una parete e viene riflessa, il suo impulso cambia. La variazione d'impulso si calcola come descritto nel § 59 per il calcolo della pressione di un gas perfetto. La variazione subita per secondo dall'impulso di tutte le molecole che urtano l'unità d'area della parete e ne vengono riflesse è uguale a $1/3nm \langle v^2 \rangle$. Ma, a differenza dei gas perfetti, l'impulso delle molecole che urtano la parete varia non solo per azione delle forze di pressione esercitate dalla parete, ma anche dalle forze con le quali queste molecole sono attratte all'interno del gas dalle molecole dello

strato periferico. In particolare, sotto l'azione di queste ultime forze la molecola può riflettersi all'interno dello strato periferico di gas senza raggiungere la parete. Possiamo sostituire alle forze agenti sulle molecole che urtano la parete, in base alla terza legge di Newton, le forze uguali e contrarie agenti sulla parete e sulle molecole dello strato periferico. Sia P il valore medio della forza di pressione del gas sulla parete e P_i la forza media (riferita all'unità d'area) con la quale le molecole dello strato periferico sono attratte all'interno del gas. Si ha allora

$$P + P_i = 1/3nm \langle v^2 \rangle ,$$

ossia

$$P + P_i = nkT. \tag{98.3}$$

Da quanto esposto si vede che la pressione P sulla parete non dipende dalla sostanza della parete; possiamo quindi sostituirla con il gas stesso. Tagliamo mentalmente il gas in due parti. La pressione esercitata da una parte sull'altra sarà la stessa che verrebbe esercitata su una parete rigida, ed è uguale a P e non a $P + P_i$ o ad un'altra combinazione di questi due termini. Proprio la pressione P figura nelle equazioni di idro- e aerodinamica.

La forza P_i si dice *pressione interna o molecolare*. La si può rappresentare nella forma $P_i = \langle N_{sp} f \rangle$, dove f è la forza agente sulle molecole dello strato periferico e N_{sp} il numero di molecole rapportato all'unità d'area dello strato periferico. Si può anche scrivere $P_i \sim \langle N_{sp} \rangle \langle f \rangle$. Entrambe le quantità $\langle N_{sp} \rangle$ e $\langle f \rangle$ sono proporzionali alla densità o inversamente proporzionali al volume del gas. Supponendo di nuovo che sia presente una mole di gas, si può porre

$$P_i = \frac{a}{V^2} , \tag{98.4}$$

dove a è una costante caratteristica del gas in esame. Allora la (98.3) si trasforma in

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT. \tag{98.5}$$

5. Ora è necessario prendere in considerazione l'azione simultanea delle forze d'attrazione e di repulsione. Per i gas a bassa densità, dei quali ci stiamo occupando, le correzioni, tenendo conto delle forze d'attrazione e di repulsione possono essere introdotte *indipendentemente*. Allora, dalla combinazione delle formule (98.1) e (98.5) si ottiene

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \tag{98.6}$$

Quest'equazione si chiama *equazione di Van der Waals* ed è stata dedotta teoricamente nel 1873. La dimostrazione teorica dell'equazione (98.6) im-

pone che siano verificate le seguenti condizioni:

$$b \ll V, \frac{a}{V^2} \ll P. \tag{98.7}$$

Inoltre, la teoria suppone che le molecole di gas possiedano simmetria sferica, poiché si basa sul modello a palle elastiche rigide. A questo fatto è dovuta la circostanza che in realtà persino per i gas non densi, le quantità a e b dipendono dalla temperatura.

Per i gas densi l'equazione di Van der Waals non è più verificata quantitativamente. Ma da un punto di vista qualitativo quest'equazione descrive il comportamento anche di questi gas. Pertanto per lo studio qualitativo del comportamento delle sostanze utilizzeremo nel seguito l'equazione di Van der Waals in tutto il dominio di variazione di pressione e temperatura. In queste condizioni l'equazione deve essere interpretata come *un'equazione semiempirica approssimata*. I gas che verificano l'equazione di Van der Waals, sono detti *gas di Van der Waals*. È evidente che essi sono gas ideali.

È facile scrivere l'equazione di Van der Waals per un numero ν arbitrario di moli di gas. Se il gas occupa il volume V, il volume molare è V/ν. Questa quantità, anziché V, deve essere utilizzata nell'equazione (98.6). Si ottiene allora

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT, \tag{98.8}$$

o

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT. \tag{98.9}$$

6. Secondo la legge di Boyle-Mariotte, il prodotto PV per i gas perfetti resta costante, se la temperatura è mantenuta costante. Vediamo il comportamento di questo prodotto per un gas di Van der Waals. Dal punto di vista sperimentale è comodo misurare la dipendenza di PV da P, restando costante la temperatura, ma dal punto di vista teorico è però più semplice studiare la dipendenza di PV dalla densità del gas $\delta = \mu/V$. Riscriviamo l'equazione (98.6) nella forma

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \tag{98.10}$$

Dopo aver moltiplicato per V e sostituendo V con μ/δ nel secondo membro della formula (98.10), otteniamo

$$PV = \frac{\mu RT}{\mu - b\delta} - \frac{a}{\mu}\delta,$$

dove μ è il peso molecolare del gas. Per determinare un estremo di quest'espressione ne calcoliamo la derivata prima rispetto a δ. Uguaglian-

dola a zero e tenendo conto che $\mu > b\delta$, troviamo che l'estremo corrisponde a

$$\delta = \frac{\mu}{b}\left(1 - \sqrt{\frac{RTb}{a}}\right). \tag{98.11}$$

Lo studio della derivata seconda mostra che questo è un minimo. Dunque, a seguito di una compressione isoterma un gas di Van der Waals molto rarefatto inizialmente si comprimerà più fortemente di un gas ideale, e dopo aver raggiunto il minimo di PV, più debolmente. Questo comportamento si comprende abbastanza bene. Per un gas rarefatto le forze d'attrazione che favoriscono la compressione predominano sulle forze di repulsione che la ostacolano. Viceversa, per i gas densi un'influenza più importante viene esercitata dalle forze di repulsione. Con l'aumento della temperatura il minimo di PV si sposta verso valori di δ più piccoli. Questo è dovuto al fatto che con l'aumento della temperatura, cresce il numero di collisioni e pertanto cresce il ruolo delle forze di repulsione. Se $RTb/a = 1$, il minimo si sposta nell'origine delle coordinate $\delta = 0$. La temperatura alla quale ciò ha luogo, si chiama *temperatura di Boyle,* ed è uguale a

$$T_B = \frac{a}{Rb}. \tag{98.12}$$

Il prodotto PV passa per il minimo se il gas subisce una compressione isoterma al di sotto della temperatura di Boyle. In questo modo si comporta la maggior parte dei gas a temperatura ambiente. Al di sopra della temperatura di Boyle le forze di repulsione sono sempre superiori alle forze d'attrazione: con il crescere di δ il prodotto PV aumenta in modo monotono. A temperatura ambiente si comportano in questo modo sia l'idrogeno che l'elio.

§ 99. *Un altro metodo d'introduzione dei termini correttivi tenendo conto delle forze d'attrazione tra le molecole. Equazione di Dieterici*

1. L'influenza dello strato molecolare periferico sull'equazione di stato si può calcolare mediante un altro metodo. Astraiamo dalle forze d'attrazione molecolari che la parete può esercitare sulle molecole: supporremo che la parete agisca sulle molecole di gas solo durante gli urti. Come è stato stabilito nel paragrafo precedente, le molecole dello strato di gas periferico sono soggette all'azione di una forza risultante diretta verso l'interno del gas. In conseguenza di ciò la concentrazione delle molecole nello strato di gas periferico deve diminuire, quando ci si avvicina alla parete, conforme-

mente alla formula di Boltzmann

$$n = n_\infty e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{99.1}$$

dove U è l'energia potenziale di una molecola. Proprio a questo è dovuta la diminuzione della pressione del gas sulla parete. L'energia U è funzione della distanza x tra molecola e parete. Essa ha un massimo sulla parete e diminuisce rapidamente all'aumentare di x. Il suo valore U_∞ all'infinito viene posto uguale a zero. (S'intendono infinite le distanze superiori al raggio della sfera d'azione molecolare.) La pressione sulla parete è determinata dalla concentrazione n_0 delle molecole contenute nello strato periferico di gas e non dalla concentrazione interna n_∞. Supponendo che le molecole siano puntiformi, possiamo scrivere, come per un gas perfetto,

$$P = n_0 kT = n_\infty kTe^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{99.2}$$

dove U_0 è il valore dell'energia potenziale di una molecola in prossimità alla parete del recipiente. Se è verificata la condizione $U_0 \ll kT$, si ha $e^{\frac{U_0}{kT}} \approx 1 + \frac{U_0}{kT}$ e quindi

$$P + n_\infty U_0 = n_\infty kT. \tag{99.3}$$

La forza d'attrazione agente su una molecola contenuta nello strato periferico, e quindi la sua energia potenziale U_0, sono proporzionali alla concentrazione delle molecole di gas $n_\infty = N/V$. Pertanto si può scrivere $U_0 = \alpha n_\infty$, dove α è una grandezza costante per un dato gas. La formula precedente diventa $(P + \alpha n_\infty^2) = n_\infty kT$, o

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT, \tag{99.4}$$

introducendo la nuova costante $a = \alpha N^2$. Questo risultato coincide con la (98.5). Osserviamo ancora che, in termini di a, l'energia potenziale U_0 è espressa con la formula

$$U_0 = \frac{a}{NV}. \tag{99.5}$$

2. Le molecole dello strato periferico sono attratte non solo dalle molecole del gas, ma anche dalle molecole della parete. Ciò dovrebbe condurre ad un aumento di densità dello strato periferico e quindi ad un aumento della pressione del gas sulla parete. Si ottiene un risultato paradossale: la pressione del gas sulla parete e la costante a dell'equazione di Van der Waals debbono dipendere dalla sostanza della parete. Questo risultato non concorda con l'esperienza e la sua deduzione è erronea. Cerchiamo di chiarire questo problema.

La forza F agente sull'unità d'area della parete, dovuta agli urti delle molecole, aumenta effettivamente. Ma questa non è l'unica forza agente sulla parete. La parete attrae il gas e, per la terza legge di Newton, il gas attrae la parete con una forza uguale ed opposta, che indichiamo con F_1. Per calcolare la pressione del gas sulla parete è necessario sottrarre la forza F_1 da F. Dimostriamo che, nei limiti di precisione del calcolo, utilizzato nella dimostrazione dell'equazione di Van der Waals, il risultato non dipenderà dalla sostanza della parete.

Sia $U'(x)$ l'energia potenziale di una molecola nel campo di forza d'attrazione della parete. La formula di Boltzmann deve essere ora scritta nella forma

$$n = n_\infty e^{-\frac{U+U'}{kT}}.$$

Perciò al posto della (99.3) arriviamo alla relazione

$$F = n_\infty kT - n_\infty (U_0 + U_0').$$

Calcoliamo ora la forza F_1. La parete attrae la molecola con la forza f_1 il cui modulo è uguale a $f_1 = dU'/dx$. Il numero di molecole in uno strato d'area elementare e di spessore dx è uguale a ndx. Quindi, si ha

$$F_1 = \int_0^\infty nf_1\,dx = \int_0^\infty n\frac{dU'}{dx}\,dx = \int_{U_0'}^0 ndU'.$$

Nell'approssimazione utilizzata la dipendenza della concentrazione n dalla coordinata x non dev'essere presa in considerazione, e perciò $F_1 = -n_\infty U_0'$. Sottraendo questa grandezza da F, troviamo

$$P = F - F_1 = n_\infty kT - n_\infty U_0,$$

il che è in accordo con la (99.3). Dunque, la pressione P non dipende dalla sostanza della parete.

Fig. 97.

È ben difficile generalizzare questa dimostrazione al caso di grandi densità, basandosi sul meccanismo del fenomeno. Ma ciò non è necessario. L'indipendenza della pressione sulla parete di un recipiente dalla sostanza della parete stessa può essere dimostrata in base a considerazioni generali. Consideriamo un recipiente cilindrico chiuso riempito di gas, le cui basi opposte AB e CD siano di sostanze differenti (fig. 97). Ammettiamo che il gas

sia in uno stato d'equilibrio. Se le pressioni sulle pareti AB e CD fossero differenti, il recipiente si sarebbe messo in moto, e l'equilibrio ipotizzato sarebbe impossibile.

3. Ritorniamo alla formula (99.2), ma non approssimiamo la funzione esponenziale con una funzione lineare. Allora, tenendo conto della (99.5), otteniamo

$$P = n_\infty kTe^{-\frac{a}{RTV}} = \frac{RT}{V} e^{-\frac{a}{RTV}}.$$

Introduciamo il termine di correzione tenendo conto del volume finito delle molecole come abbiamo fatto nel paragrafo precedente. Si ha allora

$$P(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}. \tag{99.6}$$

Questa è l'*equazione di Dieterici*. Al limite, quando $b \ll V$ e $a \ll RTV$, l'equazione (99.6) diventa l'equazione di Van der Waals. Per eseguire questo passaggio limite, approssimiamo nella formula (99.6) la funzione esponenziale con una funzione lineare. Otteniamo

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V - b)}.$$

Nell'ultimo termine la grandezza b viene trascurata. Ciò conduce ad un errore del secondo ordine rispetto ai piccoli termini di correzione a e b. Abbiamo trascurato le quantità di questo ordine nella dimostrazione dell'equazione di Van der Waals. Abbiamo quindi ritrovato l'equazione (98.10).

L'equazione di Dieterici è anch'essa un'equazione semiempirica, come l'equazione di Van der Waals. Entrambe le equazioni si possono considerare teoricamente fondate solo nel caso di verifica delle condizioni (98.7). Per pressioni moderate, l'equazione di Dieterici è preferibile all'equazione di Van der Waals, ma è invece assolutamente inapplicabile ad alte pressioni.

4. Oltre all'equazione di Van der Waals, si conoscono un gran numero di equazioni, empiriche o semiempiriche, di stato dei gas reali. L'introduzione di costanti empiriche in queste equazioni, permette di raggiungere un accordo con l'esperienza migliore di quello fornito dall'equazione di Van der Waals. Ma l'equazione di Van der Waals, grazie alla sua semplicità ed al significato fisico evidente delle costanti, è finora l'equazione più usata per l'analisi del comportamento qualitativo dei gas e dei liquidi reali. Riportiamo alcune delle più note equazioni di stato.

Equazione di Berthelot:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \tag{99.7}$$

Equazione di Clausius:

$$\left(P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V - b) = RT. \tag{99.8}$$

Equazione di Kamerlingh Onnes:

$$PV = RT\left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right), \tag{99.9}$$

dove $B_2, B_3, \dots$, sono il secondo, il terzo, ecc. *coefficiente del viriale* che dipende dalla temperatura. Abbiamo già utilizzato nel § 33 una equazione simile per ridurre la scala del termometro a gas a quella termodinamica. Nello stesso paragrafo è stato dimostrato che l'equazione di stato di un gas qualsiasi può essere ridotta alla forma (99.9). Ma l'equazione (99.9) assume il suo contenuto concreto solo quando saranno trovate le espressioni dei coefficienti del viriale in funzione della temperatura.

Le equazioni di Berthelot e di Clausius differiscono da quella di Van der Waals per termini di correzione introdotti in modo puramente empirico. L'equazione di Berthelot, in prossimità del punto critico (si veda il seguente paragrafo), non presenta alcun vantaggio rispetto all'equazione di Van der Waals, ma a pressioni moderate essa si concorda meglio con l'esperienza. L'equazione di Clausius è più precisa dell'equazione di Van der Waals poiché essa contiene una terza costante empirica c. Grazie a questo fatto con l'aiuto dell'equazione di Clausius si può tener conto degli scarti dalla legge degli stati corrispondenti (si veda il seguente paragrafo).

Problema

Calcolare la temperatura di Boyle per un gas verificante l'equazione di Dieterici.
Risposta.

$$T_B = \frac{a}{Rb}. \tag{99.10}$$

§ 100. *Isoterme del gas di Van der Waals*

1. I risultati più ricchi di contenuto sono ottenuti dall'equazione di Van der Waals per mezzo dell'analisi delle sue isoterme. L'equazione dell'isoterma può essere presentata nella forma della (98.6) o della (98.10) se la temperatura T è costante. Ad alte temperature l'ultimo termine che compare nella formula (98.10) può essere trascurato, ed allora l'isoterma è un'iperbole i cui asintoti sono l'isobara $P = 0$ e l'isocora $V = b$. Ogni altra isobara $P =$ costante intersecherà questa isoterma in un solo punto.

Per analizzare le isoterme corrispondenti ad un qualsiasi valore di T, moltiplichiamo l'equazione (98.6) per V^2.

Risolvendo le parentesi, l'equazione dell'isoterma assume la forma

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0. \qquad (100.1)$$

Questa è un'equazione di terzo grado in V nella quale la pressione P figura come parametro. Essendo i suoi coefficienti reali, l'equazione possiede o una radice reale, o tre radici. Ad ogni radice sul piano (V, P) corrisponde un punto in cui l'isobara P = costante intersecherà l'isoterma. Nel primo caso, in cui si ha una sola radice, avremo anche un solo punto d'intersezione. Come abbiamo visto, ciò avrà luogo con qualsiasi pressione se la temperatura è sufficientemente elevata. L'isoterma ha la forma della curva MN monotonamente discendente (fig. 98). A temperature più basse ed a

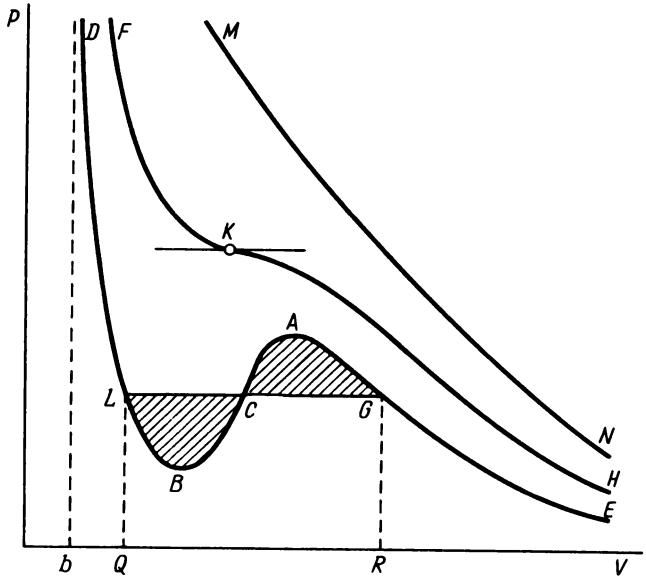

Fig. 98.

pressioni P convenienti, l'equazione (100.1) possiede tre radici, V_1, V_2 e V_3. In questi casi l'isobara P = costante interseca l'isoterma in tre punti L, C e G (fig. 98). L'isoterma contiene un tratto ondulato $LBCAG$. Prima essa discende monotonamente verso il basso (tratto DB), poi sul tratto BA sale monotonamente verso l'alto, ed al di là del punto A scende monotonamente. Ad una determinata temperatura intermedia le tre radici V_1, V_2 e V_3 diventano uguali. Questa temperatura e l'isoterma corrispondente ad essa si chiamano *critiche*. L'isoterma critica FKH diminuisce sempre in modo monotono, eccetto in un solo punto K che è il punto di flesso dell'isoterma in cui la tangente all'isoterma è orizzontale. Il punto K si dice *punto critico*. La pressione P_k, il volume V_k e la temperatura T_k corrispondenti a questo punto si chiamano anch'essi *critici*. Si dice che la sostanza si trova in uno

stato critico, se il suo volume e la sua pressione (e quindi anche la sua temperatura) assumono i valori critici.

La temperatura critica e lo stato critico non sono affatto nozioni legate esclusivamente all'equazione di Van der Waals. Queste nozioni si potrebbero introdurre per un'equazione di stato qualsiasi le cui isoterme presentino una parte ondulata che con l'aumento della temperatura diventano monotone. Nel seguito analizzeremo l'andamento delle isoterme e non la forma specifica dell'equazione di stato. Inoltre, la possibilità d'esistenza di una sostanza allo stato critico non può essere giustificata con l'aiuto dell'equazione di Van der Waals. Ciò è evidente già dal fatto che si è costretti ad utilizzare l'equazione di Van der Waals fuori dal suo campo di applicabilità. Alla nozione di stato critico si arriva studiando le isoterme sperimentali di varie sostanze senza utilizzare alcun'equazione di stato « teorica ». Tuttavia, anziché scegliere questa via puramente empirica, cerchiamo di mostrare quale relazione esista tra i fenomeni critici, l'equazione di stato e le condizioni generali dell'equilibrio termodinamico. Per semplicità eseguiamo tutti i calcoli partendo dall'equazione di Van der Waals. Ma quest'equazione dev'essere considerata non come un'equazione di stato vera, ma come un'equazione « modello » che descrive lo stato delle sostanze. Dopo queste osservazioni siamo certi che il lettore non penserà più che i fenomeni critici siano esclusivamente legati all'equazione di Van der Waals.

2. Per determinare i parametri critici P_k, V_k, T_k teniamo conto del fatto che al punto critico l'equazione (100.1) diventa

$$P_k V^3 - (RT_k + P_k b) V^2 + aV - ab = 0.$$

Poiché in questo punto tutte e tre le radici coincidono e sono uguali a V_k, l'equazione si deve ridurre alla forma

$$P_k (V - V_k)^3 = 0.$$

Elevando alla terza potenza e confrontando i coefficienti, otteniamo tre equazioni:

$$P_k V_k^3 = ab, \quad 3P_k V_k^2 = a, \quad 3P_k V_k = RT_k + P_k b.$$

Risolvendo queste equazioni, troviamo

$$V_k = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \tag{100.2}$$

Si possono ottenere gli stessi risultati osservando che il punto critico K è il punto di flesso dell'isoterma in cui la tangente è orizzontale, e pertanto nel punto K debbono essere verificate le relazioni

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \tag{100.3}$$

Risolvendo queste equazioni insieme con l'equazione dell'isoterma (98.6), ritroviamo le formule (100.2).

Il rapporto $K_k = \frac{RT_k}{P_k V_k}$ si chiama *coefficiente critico*. Secondo l'equazione di Van der Waals il coefficiente critico è uguale a

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{8}{3} = 2{,}67. \tag{100.4}$$

In realtà i coefficienti critici per i gas reali hanno valori differenti e tutti questi valori sono superiori a 8/3, come mostra la tavola 10.

Tavola 10

Sostanza	K_k	Sostanza	K_k
H_2	3,03	SO_2	3,60
He	3,13	C_6H_6	3,76
N_2	3,42	H_2O	4,46
O_2	3,42	CO_2	4,49

Secondo l'equazione di Van der Waals, la temperatura critica è legata alla temperatura di Boyle (98.12) dalla relazione

$$T_B = \frac{27}{8} T_k = 3{,}375 T_k. \tag{100.5}$$

Dal punto di vista qualitativo questa relazione concorda con l'esperienza. Il coefficiente numerico che lega T_B e T_k, misurato sperimentalmente, per l'elio vale 3,5, per l'idrogeno 3,3 e per l'azoto 2,4.

3. Prendiamo come unità di volume, di pressione e di temperatura i valori critici di queste grandezze. Il volume, la pressione e la temperatura, misurati in queste unità, sono detti *ridotti*. Essi sono determinati dalle seguenti espressioni:

$$\varphi = \frac{V}{V_k}, \quad \pi = \frac{P}{P_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \tag{100.6}$$

L'equazione di stato scritta in queste variabili senza dimensione si chiama *equazione di stato ridotta*. Per un gas di Van der Waals troviamo dalla (100.2)

$$V = 3b\varphi, \quad P = \frac{a\pi}{27b^2}, \quad T = \frac{8a}{27Rb}\tau.$$

Dopo aver sostituito queste espressioni nell'equazione di Van der Waals, otteniamo

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \tag{100.7}$$

In questa forma l'equazione di stato non contiene nessuna costante relativa alla particolare sostanza che si studia. *Le equazioni di stato ridotte sono le stesse per tutte le sostanze.* Questo risultato è più generale dell'equazione di Van der Waals, dalla quale è stato dedotto. Per la validità della deduzione non importa la forma concreta dell'equazione di stato, ciò che interessa è che quest'equazione contiene *tre* parametri: a, b e R. Ogni equazione di stato che possieda questa proprietà e scritta nelle variabili senza dimensione φ, π, τ, dev'essere la stessa per tutte le sostanze. Questa proposizione si chiama *legge degli stati corrispondenti.* Sono detti corrispondenti gli stati di sostanze diverse caratterizzati dagli stessi valori dei parametri ridotti φ, π, τ. Dalla legge degli stati corrispondenti segue che *se per sostanze differenti coincidono i valori di due dei tre parametri φ, π, τ, coincideranno anche i valori del terzo parametro*, cioè queste sostanze si trovano in stati corrispondenti.

Problemi

1. Esaminare la forma delle isoterme ed ottenere le espressioni dei parametri critici per un gas che verifica l'equazione di Dieterici.

Soluzione. L'equazione dell'isoterma è la (99.6), dove la temperatura T deve essere posta costante. Dopo aver calcolato la derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ è facile convincersi che il suo segno coincide con quello del trinomio di secondo grado $f(V) = -RTV^2 + a(V - b)$. Nel dominio in cui $V \leqslant b$, il trinomio è a priori negativo e non ha radici. Se $a - 4RTb > 0$, il trinomio ha due radici V_1 e V_2 tali che $b \leqslant V_1 < V_2$. Nei punti $V = V_1$ e $V = V_2$ il trinomio e con esso anche la derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ cambiano di segno. Ne segue che l'isoterma avrà la forma di una curva ondulata $DBAE$ (si veda la fig. 98). Con $a - 4RTb < 0$ il trinomio $f(V)$ non possiede radici reali, la derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ è sempre negativa, l'isoterma è rappresentata da una curva che decresce monotonamente, del tipo MN. La condizione di uguaglianza delle radici $a - 4RTb = 0$ definisce la temperatura critica. Il volume critico si ottiene risolvendo l'equazione $-RT_kV^2 + a(V - b) = 0$. Fatti i calcoli, otteniamo

$$T_k = \frac{a}{4Rb}, \quad V_k = 2b, \quad P_k = \frac{a}{4b^2e^2}. \tag{100.8}$$

Il coefficiente critico è uguale a

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_kV_k} = \frac{e^2}{2} = 3{,}7, \tag{100.9}$$

e la temperatura di Boyle a

$$T_B = 4T_k. \tag{100.10}$$

2. Scrivere l'equazione di stato di Dieterici in forma ridotta.
Risposta.

$$\pi\left(\varphi - \frac{1}{2}\right) = \frac{e^2}{2}\tau e^{-\frac{2}{\varphi\tau}}. \tag{100.11}$$

§ 101. *Isoterme di un gas reale. Regola di Maxwell. Continuità tra stati gassoso e liquido delle sostanze*

1. Non tutti gli stati delle sostanze, compatibili con l'equazione di Van der Waals, possono essere realizzati in pratica. Per poterli ottenere è necessario che questi stati siano *termodinamicamente stabili*. Per la stabilità termodinamica di una sostanza fisicamente omogenea occorre che sia verificata la disuguaglianza (51.14), cioè

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{101.1}$$

Il significato fisico è che per un aumento isotermo di pressione, il volume del corpo deve diminuire. In altre parole, al crescere di V, tutte le isoterme debbono essere curve discendenti in modo monotono. Invece al di sotto

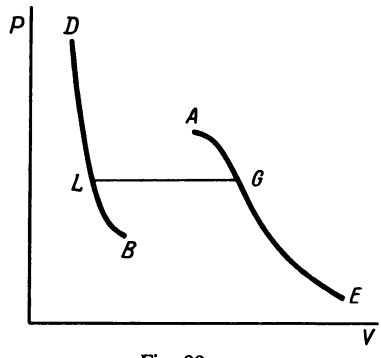

Fig. 99.

della temperatura critica, sulle isoterme di Van der Waals si osservano tratti crescenti del tipo di *BCA* (fig. 98). I punti rappresentativi che corrispondono a questi tratti di isoterma, appartengono a stati instabili della sostanza in esame, i quali in pratica non possono essere realizzati. Nel passaggio alle isoterme pratiche questi tratti debbono essere eliminati, come mostrato nella fig. 99.

Dunque, un'isoterma reale comporta due rami distinti *EGA* e *BLD*. È naturale supporre che a questi due rami corrispondano stati d'aggregazione differenti per una stessa sostanza. Il ramo *EA* è caratterizzato da valori relativamente grandi di volume o da densità relativamente piccole; esso corrisponde allo *stato gassoso della sostanza*. Al contrario, il ramo *BD* è caratterizzato da volumi relativamente piccoli e di conseguenza da densità grandi; esso corrisponde allo *stato liquido della sostanza*.

Quindi, estendiamo l'equazione di Van der Waals anche al dominio dello stato liquido. In questo modo si riesce ad ottenere una descrizione qualitativamente soddisfacente del passaggio di un gas a liquido e viceversa.

2. Consideriamo un gas sufficientemente rarefatto ad una temperatura inferiore a quella critica. Lo stato iniziale del gas sul diagramma *VP* è rappresentato con il punto *E* (fig. 99). Comprimiamo il gas in modo quasistatico, mantenendo costante la temperatura *T*. Allora il punto che rappresenta lo stato del gas, si sposterà lungo l'isoterma verso l'alto. Si potrebbe credere che esso raggiunga la posizione estrema *A*, dove l'isoterma si interrompe. In realtà però, a partire dal punto *G*, la pressione nel sistema cessa di aumentare ed esso si scinde in due *parti* o *fasi fisicamente omogenee*, la fase gassosa e la fase liquida.

La trasformazione di compressione isoterma di questo sistema bifase è rappresentata dal tratto *GL* di retta orizzontale. Inoltre, nel processo di compressione le densità del liquido e del gas restano costanti ed uguali ai loro valori nei punti *L* e *G* rispettivamente. A misura che la compressione procede, la quantità di sostanza nella fase gassosa diminuisce continuamente ed in quella liquida aumenta, fino a che non sarà raggiunto il punto *L* in cui tutta la sostanza diventerà liquida.

Quest'andamento delle isoterme è stato per la prima volta scoperto sperimentalmente alla fine del secolo XVIII, dallo scienziato olandese Van Marum (1750-1837). Van Marum ha realizzato una serie di esperimenti per verificare la legge di Boyle-Mariotte. Uno dei gas studiati era l'ammoniaca. Con l'aumento della pressione il volume del gas dapprima diminuiva in modo inversamente proporzionale alla pressione come richiesto dalla legge di Boyle-Mariotte. Ma, quando la pressione raggiunse il valore di 7 atm, essa cessò inaspettatamente di aumentare per ulteriore compressione, benché il volume continuasse a diminuire. Alla pressione di 7 atm iniziò la liquefazione dell'ammoniaca gassosa. A partire da quest'istante, la compressione del gas implicava solo l'aumento della quantità di ammoniaca liquida e la diminuzione di ammoniaca gassosa.

Dopo gli esperimenti di Van Marum sono stati fatti numerosi tentativi di liquefare i gas comprimendoli. Successi particolarmente notevoli in questa direzione furono ottenuti da Faraday (1791-1867), che utilizzava un metodo combinato di compressione e di raffreddamento simultanei. Tuttavia questi esperimenti venivano eseguiti senza seguire una linea teorica precisa. Restava incomprensibile perché la compressione di certi gas provocasse la

loro liquefazione mentre per altri ciò non avveniva. Erano ancora incomprensibili l'influenza del raffreddamento e la possibilità stessa di liquefazione dei gas. La situazione diventò più chiara dopo le ricerche classiche del fisico irlandese Thomas Andrews (1813-1885) realizzate durante gli anni 1861-1869. Andrews studiò sistematicamente l'andamento delle isoterme dell'anidride carbonica (CO_2) a temperature differenti ed in base a questi esperimenti introdusse la nozione di temperatura critica. Scelse consapevolmente l'anidride carbonica poiché essa possiede una temperatura critica (31° C) che è solo un po' superiore alla temperatura ambiente, ed una pressione critica relativamente facile da ottenere (72,9 atm). Risultò che a temperature superiori a 31° C le isoterme dell'anidride carbonica discendono in modo monotono verso il basso, cioè sono della forma di un'iperbole. Al di sotto di questa temperatura compaiono tratti orizzontali, lungo i quali la compressione isoterma implica la liquefazione senza che la pressione aumenti. In questo modo è stato stabilito che, *per compressione, un gas può essere trasformato in un liquido solo se la sua temperatura è inferiore a quella critica. Ma nessun aumento della pressione può permettere di liquefare un gas, se la sua temperatura è superiore a quella critica.*

3. È facile determinare la posizione del tratto orizzontale *GL* di isoterma utilizzando l'uguaglianza termodinamica di Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{101.2}$$

Osserviamo che la sostanza può essere fatta passare dallo stato *G* (fig. 98) allo stato *L* mediante due trasformazioni a temperatura costante: lungo l'isoterma *GCL* corrispondente allo stato bifase della sostanza e lungo l'isoterma teorica *GACBL* di una sostanza fisicamente omogenea, che contiene un tratto instabile *ACB*. Applichiamo l'uguaglianza di Clausius al ciclo quasi-statico *GCLBCAG*. Questa è una trasformazione isoterma e pertanto l'uguaglianza di Clausius assume la forma $\oint \delta Q = 0$. Inoltre, si ha $\delta Q = dU + PdV$, $\oint dU = 0$, cosicché $\oint P\,dV = 0$, quindi

$$\int_{GCL} P\,dV + \int_{LBCAG} P\,dV = 0.$$

Quest'espressione può essere riscritta come segue:

$$\int_{LCG} P\,dV = \int_{LBCAG} P\,dV.$$

Ne segue che l'area del rettangolo *QLGR* deve essere uguale all'area del poligono curvilineo *QLBCAGR*. Quindi, la retta *GCL* dev'essere tracciata in modo che diventino uguali le aree *GACG* e *CBLC* tratteggiate nella fig. 98. Questa regola è detta *regola di Maxwell*. Nel § 112 esporremo un'altra dimostrazione di questa regola (punto 2).

4. Se si prende una sostanza inizialmente allo stato liquido (punto *D* sull'isoterma), in una espansione isoterma il suo punto rappresentativo si sposterà fino a che non raggiungerà la posizione *L*, a partire dalla quale apparirà una nuova fase, quella gassosa. L'ulteriore espansione isoterma del sistema bifase procederà lungo il tratto orizzontale *LCG*. Nel punto *G* tutta la sostanza si troverà allo stato gassoso. Poi l'espansione isoterma procede lungo il tratto *GE* e la sostanza resta allo stato gassoso.

Gli stati rappresentati dai tratti *GA* e *BL* dell'isoterma possono essere realizzati solo in condizioni particolari. Questi stati sono detti *metastabili*. Il segmento *GA* rappresenta il cosiddetto *vapore sovrasaturo* ed il segmento *BL* il *liquido surriscaldato*. Entrambe le fasi possiedono una stabilità limitata. Ciascuna di queste fasi può esistere fino a che non è in contatto con l'altra fase, più stabile. Ad esempio, il vapore sovrasaturo diventa saturo se in esso viene introdotta una goccia di liquido. Un liquido surriscaldato comincia a bollire se in esso vengono introdotte bollicine d'aria o di vapore [1]. Più dettagliatamente gli stati metastabili saranno esaminati nel capitolo X.

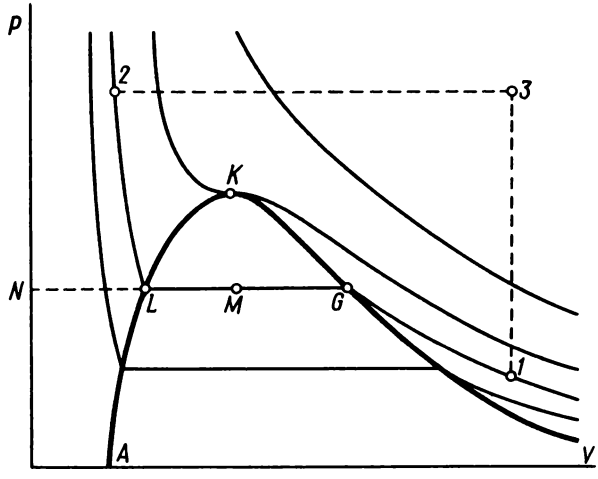

Fig. 100.

5. Nella fig. 100 è schematicamente rappresentata una famiglia di isoterme reali. La curva in grassetto *ALKG*, congiungente le estremità dei segmenti orizzontali delle isoterme , divide il piano *VP* in due regioni. La re-

[1] Insieme con il termine « gas » abbiamo utilizzato anche il termine « vapore ». Questa doppia terminologia è apparsa all'epoca in cui si credeva che il vapore potesse essere liquefatto, mentre il gas non poteva essere ridotto allo stato liquido. Dopo che tutti i gas sono stati liquefatti, questa distinzione ha perso significato. Il gas ed il vapore sono sostanze identiche. Quando si parla di vapore di un liquido, con ciò si vuole sottolineare che si tratta del gas prodotto per evaporazione di questo liquido. Solo per abitudine parliamo di vapore acqueo e non di gas d'acqua, di vapore saturo e non di gas saturo ecc.

gione compresa tra la curva $ALKG$ e l'isobara $P = 0$ corrisponde a *stati bifasi*. Ciò significa che ogni punto di questa regione rappresenta uno stato nel quale la sostanza non è fisicamente omogenea ma è composta da un liquido e dal suo vapore saturo. Al di sotto dell'isobara $P = 0$ lo stato bifase è impossibile poiché la pressione del vapore non può essere inferiore a zero. La regione sopra la curva $ALKG$ ed al di sotto dell'isobara $P = 0$ corrisponde invece a *stati a fase unica*. Ogni punto di questa regione rappresenta uno stato di una sostanza fisicamente omogenea. Occorre osservare che i punti al di sotto della curva limite $ALKG$ possono rappresentare, insieme con gli stati bifasi della sostanza, anche stati a fase unica ai quali corrispondono le isoterme teoriche aventi forma ondulata. Questi sono sia stati metastabili: *liquido surriscaldato* e *vapore sovrasaturo*, sia stati assolutamente instabili, ai quali corrispondono i segmenti ascendenti delle isoterme teoriche. Questi stati possono essere importanti solo nei ragionamenti teorici, simili a quelli che sono stati utilizzati per la dimostrazione della regola di Maxwell.

6. Scegliamo nel dominio bifase un punto M (fig. 100). Questo punto rappresenta lo stato di una sostanza composta da gas e da liquido. Determiniamo le quantità relative di queste fasi. Per semplicità supponiamo che la massa della sostanza considerata sia uguale all'unità. Allora i volumi specifici di liquido e di gas saranno rappresentati dalle lunghezze dei segmenti NL e NG, rispettivamente, ed il volume di tutta la sostanza dalla lunghezza del segmento NM. Se la massa di gas è uguale a m_g e quella di liquido a m_l, si ha

$$V_M = NM = m_l NL + m_g NG.$$

Essendo $m_l + m_g = 1$, questa relazione può essere scritta nella forma

$$(m_l + m_g)NM = m_l NL + m_g NG.$$

Di qui

$$\frac{m_l}{m_g} = \frac{NG - NM}{NM - NL},$$

o

$$\frac{m_l}{m_g} = \frac{MG}{LM}. \qquad (101.3)$$

Dunque, il punto M divide il segmento LG in segmenti LM e MG inversamente proporzionali alle masse di liquido e di gas. Questo risultato si dice *regola della leva*.

7. L'esame della figura 100 permette di dedurre una importante conclusione di principio. Supponiamo che lo stato iniziale di un gas sia rappresentato dal punto *1*, a temperatura inferiore a quella critica. Comprimiamo isotermicamente il gas. Nel punto G comincia la sua liquefazione, che termina nel punto L. Se si prosegue con la compressione seguendo l'isoterma

L2, la sostanza rimane nello stato liquido. Abbiamo trasformato la sostanza dallo stato gassoso *1* in quello liquido *2* ed abbiamo avuto la possibilità di osservare *dove incomincia e come procede questa trasformazione*. Ma lo stesso stato finale può essere raggiunto in un altro modo. Riscaldiamo il gas a volume costante fino a che la sua temperatura e la pressione siano superiori a quelle critiche (la retta *13*). Poi, mantenendo costante la pressione, raffreddiamo il gas al di sotto della temperatura critica (la retta *32*). Si arriva allo stesso stato *2*, cioè il gas liquefa. Ma in questo caso *la sostanza resterà sempre fisicamente omogenea, le sue proprietà varieranno con continuità e non si può dire che ad un dato istante inizia la liquefazione.*

Gli stati iniziale e finale *1* e *2* di una sostanza fisicamente omogenea nella regione di fase unica possono essere qualsiasi. Il passaggio da uno stato ad un altro può essere effettuato lungo una curva arbitraria che congiunge i punti *1* e *2*. Se questa curva interseca il dominio bifase, viene distrutta l'omogeneità fisica della sostanza: la sostanza si divide in due fasi, liquido e gas. Uscendo dalla regione bifase, la sostanza ridiventa fisicamente omogenea e rimane tale fino allo stato finale *2*. Se invece la curva di trasformazione evita il dominio bifase, non si osserva alcun cambiamento di fase: la sostanza resterà sempre fisicamente omogenea. Questo comportamento della sostanza è stato stabilito da Andrews mediante l'analisi delle isoterme sperimentali dell'anidride carbonica. Quando lo stato di una sostanza è rappresentato da un punto al di sopra della curva limite *ALKG*, allora secondo Andrews la distinzione tra liquido e gas sarà solo *quantitativa e non qualitativa*. La sostanza può passare da una fase all'altra con continuità. Proprio questo si vuole dire, secondo Van der Waals, quando si parla di *continuità degli stati gassoso e liquido di una sostanza*. Solo nel dominio al di sotto della curva limite *ALKG*, dove la sostanza si scinde in due fasi, separate una dall'altra da una interfaccia, con proprietà fisiche differenti, è fisicamente giustificata la distinzione tra stati liquido e gassoso della sostanza.

8. La teoria di Van der Waals esposta sopra, benché molto semplice, dà un quadro armonioso e qualitativamente esatto del comportamento delle sostanze nelle trasformazioni dallo stato liquido in quello gassoso e viceversa. Questa teoria ha dato una prima sistemazione dei fenomeni complicati connessi a queste trasformazioni. Si prova una grande ammirazione davanti alla semplicità di questa bella teoria che spiega un'enorme massa di fenomeni. E nonostante ciò, siamo ancora molto lontani dalla comprensione fisica completa di questi fenomeni. Nel dominio particolarmente interessante dei gas e dei liquidi fortemente compressi, ivi compreso il dominio degli stati bifase della sostanza, l'equazione di Van der Waals da un punto di vista teorico non è conseguente, e conduce talvolta a notevoli discordanze quantitative con l'esperienza. La teoria di Van der Waals può essere caratterizzata come una teoria termodinamica fondata sull'equazione di stato, che è il risultato di una estrapolazione dei dati teorici e sperimentali.

Ogni teoria molecolare conseguente deve dare un quadro completo, quantitativo e qualitativo, del comportamento della sostanza, e rappresentare in particolare le sue trasformazioni di fase. Per il momento tale teoria fisica non esiste ancora.

Problemi

1. Applichiamo ai cicli di trasformazioni *LBCL* e *CAGC* (fig. 98) l'uguaglianza di Clausius (101.2). Troviamo allora che le aree dei cicli *LBCL* e *CAGC* sono uguali a zero, cioè la curva *LBCAG* deve coincidere con la retta *LCG*. Quale è la ragione di questa contraddizione?

Soluzione. In un dominio a due fasi del diagramma, il punto rappresentativo definisce lo stato di una sostanza in modo non univoco. Esso può rappresentare lo stato d'equilibrio o di un sistema bifase, o di una sostanza fisicamente omogenea ma assolutamente instabile. Consideriamo, ad esempio, il ciclo *LBCL*. Nel punto *C*, passando dalla curva *BC* alla retta *CL*, la sostanza fisicamente omogenea si scinde in liquido e gas. Questa è una trasformazione irreversibile e ad essa è inapplicabile l'uguaglianza di Clausius. È necessario utilizzare la disuguaglianza (38.5). Nel caso considerato questa disuguaglianza si riduce a $\oint\limits_{LBCL} P\,dV \leqslant 0$ e significa che l'area del ciclo *LBCL* è negativa. Per il ciclo inverso *LCBL* l'area è positiva e la disuguaglianza di Clausius non può essere verificata. Ciò significa che questo ciclo è impossibile, cioè nel punto *C* la sostanza non può passare dallo stato bifase a quello di fase unica. La situazione è analoga nel caso del ciclo *GACG*: da un punto di vista termodinamico il ciclo diretto *GACG* è possibile, mentre quello inverso è impossibile.

2. Quale è il calore specifico C_p di una sostanza allo stato bifase rappresentato con il punto al disotto della curva *ALKG* (fig. 100)?

Risposta. $C_p = \infty$. È sufficiente osservare che nel dominio menzionato le isobare coincidono con le isoterme.

§ 102. *Proprietà delle sostanze allo stato critico. Determinazione dei parametri critici*

1. Le nozioni di temperatura critica e di stato critico, come già detto, sono state introdotte da Andrews in base allo studio sperimentale delle isoterme dell'anidride carbonica (CO_2). Precursori di Andrews furono Cagniard de la Tour (1777-1859) e D.I. Mendeleev (1834-1907). Cagniard de la Tour nel 1822 ha rilevato che una pallina di quarzo messa in un tubo metallico a pareti spesse riempito con alcool, si sposta in esso quasi senza incontrare resistenza, quando il tubo sia riscaldato al di sopra di una certa temperatura. Allo scopo di rendere visibile il fenomeno Cagniard de la Tour ha ripetuto l'esperimento sostituendo al tubo metallico tubi di vetro a pareti spesse saldati da entrambe le estremità e riempiti con vari liquidi. Risultò che il fenomeno osservato avviene alla temperatura in cui scompare la frontiera visibile di separazione tra il vapore ed il liquido. In base a questi esperimenti Cagniard de la Tour giunse alla conclusione che per ogni liquido esiste una temperatura al di sopra della quale la sostanza può esistere so-

lo allo stato gassoso. Ad una conclusione analoga è arrivato D.I. Mendeleev nel 1861, osservando che, ad una certa temperatura, i liquidi non salgono più nei capillari, cioè la tensione superficiale diventa nulla. Alla stessa temperatura s'annulla anche il calore latente di vaporizzazione. Questa temperatura venne chiamata da Mendeleev *temperatura d'ebollizione assoluta*. Secondo Mendeleev, al di sopra di questa temperatura un gas non può essere liquefatto per nessun aumento di pressione.

2. Il punto critico K è stato da noi definito come il punto di flesso dell'isoterma critica in cui la tangente alla isoterma è orizzontale (si veda il § 100, punto 1). Questo punto può anche essere definito come il limite a cui tendono i segmenti orizzontali delle isoterme quando la temperatura tende al suo valore critico (si veda la fig. 100). Su questo fenomeno è fondato il metodo di determinazione dei parametri critici P_k, V_k, T_k, ideato da Andrews. Viene costruito un sistema di isoterme a differenti temperature. L'isoterma limite, il cui segmento orizzontale LG diventa un punto, sarà quella critica, ed il punto menzionato il punto critico. L'unico inconveniente del metodo di Andrews sta nella grande quantità di lavoro necessaria per realizzarlo.

3. Molto più semplice è il metodo detto della scomparsa del menisco, che in sostanza appartiene a Cagniard de la Tour. Si prende un'ampolla di vetro o di quarzo riempita in parte da un liquido. L'aria viene eliminata dall'ampolla per ebollizione, l'ampolla viene quindi saldata. Fatto ciò,

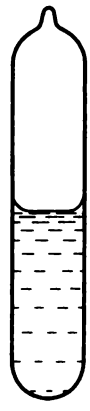

Fig. 101.

l'ampolla risulta riempita da una sostanza fisicamente non omogenea, costituita da un liquido e dal suo vapore saturo, separati l'uno dall'altro da una frontiera netta e ben visibile detta menisco (fig. 101). Per la dimostrazione si possono utilizzare l'anidride carbonica liquida (t_k = 31° C, P_k = 72,9 atm) o l'etere (t_k = 194° C, P_k = 35 atm). L'ampolla riempita

viene messa in un forno e riscaldata. Per ottenere un riscaldamento uniforme l'aria nel forno viene intensamente mescolata. Si può trascurare la dilatazione termica delle pareti dell'ampolla, cosicché il processo di riscaldamento si svolge praticamente a volume costante. Ammettiamo che la quantità di sostanza sia stata scelta in modo che il punto *1*, che rappresenta il suo stato iniziale, si trovi sulla retta verticale *1K*, passante per il punto critico *K* (fig. 102). Mentre la temperatura sale il punto rappresentativo si sposta verso l'alto restando sulla retta *1K*. Fino a che la temperatura è inferiore a quella critica, il menisco si vede in modo spiccato. Durante il riscaldamento il menisco resta praticamente alla stessa altezza. Avvicinandosi alla

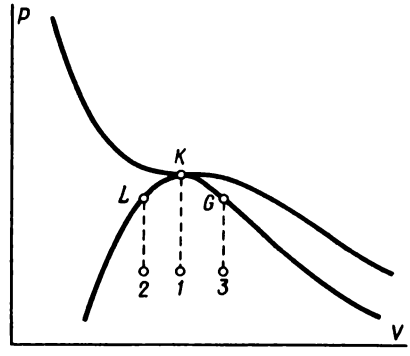

Fig. 102.

temperatura critica, la curvatura del menisco diminuisce in modo continuo, a causa della diminuzione della tensione superficiale alla frontiera tra liquido e vapore saturo. Il menisco diventa piano e sparisce, quando la temperatura raggiunge il valore critico T_k. A partire da quest'istante la sostanza diventa fisicamente omogenea e continua a restare tale per ulteriore riscaldamento. Nel raffreddamento la sostanza resta fisicamente omogenea fino a che la sua temperatura è superiore al valore critico. Nel passaggio per il punto critico *K* di nuovo ha luogo la separazione della sostanza in due fasi, si formano piccole gocce di nebbia, la sostanza diventa torbida. Le gocce precipitano rapidamente e di nuovo compare il menisco che separa il liquido ed il vapore.

4. Ammettiamo ora che nell'ampolla sia contenuto liquido « in eccesso ». Allora il punto rappresentativo dello stato della sostanza, si sposterà, nel riscaldamento, dalla posizione iniziale *2* lungo la retta verticale *2L* (fig. 102). Nella posizione *L*, quando il valore della temperatura è ancora inferiore a quello critico, tutta la sostanza liquefa. Ci si potrebbe aspettare che non vi sia scomparsa del menisco con il riscaldamento, ma che esso si sposti in modo monotono verso l'alto dell'ampolla. Quando il menisco raggiungerà l'estremità superiore dell'ampolla, quest'ultima risulterà completamente riempita da un liquido omogeneo. Un effetto analogo dovrebbe

aver luogo nel caso in cui il liquido è « in difetto ». Dalla posizione iniziale *3*, il punto rappresentativo nel riscaldamento deve spostarsi verso l'alto lungo la retta verticale *3G*. Al punto *G*, cioè prima di raggiungere il valore critico della temperatura, tutta la sostanza passerà allo stato gassoso. Sembrerebbe che non si debba osservare nessuna sparizione del menisco alla frontiera tra il liquido ed il vapore. Il menisco dovrebbe semplicemente spostarsi verso il basso e sparire al fondo dell'ampolla, quando la temperatura non ha raggiunto ancora il valore critico.

Dunque, sembrerebbe che per osservare la scomparsa del menisco, si debba operare con una quantità rigorosamente determinata di liquido. Se così fosse, il metodo sarebbe praticamente irrealizzabile. In realtà la situazione è ben diversa. Per osservare la scomparsa del menisco non è affatto necessario riempire l'ampolla con una quantità di liquido rigorosamente determinata, ma è sufficiente che questa quantità non si discosti troppo da quella «necessaria». Secondo la prima equazione della (100.3) la comprimibilità di una sostanza nel punto critico è infinitamente grande:

$$\gamma \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty. \tag{102.1}$$

Pertanto nel punto critico e nelle sue vicinanze la densità della sostanza sul fondo dell'ampolla deve aumentare notevolmente sotto l'azione del proprio peso e diventare meno densa nella parte alta dell'ampolla. Questo «effetto gravitazionale» venne previsto dal fisico belga Guye ancora nel 1892, ma la verifica sperimentale di questo effetto venne fatta relativamente poco tempo fa. Per dare un'idea dell'importanza di questo effetto, nella tabella 11 riportiamo la ripartizione della densità dell'eptano (C_7H_{16}) secondo l'altezza dell'ampolla, misurata da A.Z. Golik e E.T. Šimanskaja all'Università di Kiev (si veda anche il problema di questo paragrafo). Nella tabella t_m indica la temperatura a cui scompare il menisco, temperatura che viene supposta uguale a quella critica. La densità critica dell'eptano è uguale a 0,2355 g/cm^3, la temperatura critica a 266,8 °C, la pressione critica a 26,8 atm. Dalla tabella si vede che per una variazione di altezza di soli 6,6 cm la densità dell'eptano a temperatura critica varia del 37%, ed a una temperatura superiore di un solo grado, varia del 22%, se la densità critica è scelta come riferimento, cioè rappresenta il 100%. Per poter fare un confronto, calcoliamo mediante la formula barometrica la variazione relativa di densità dell'aria per una uguale variazione di altezza $h = 6{,}6$ cm a temperatura $T = 273$ K. Essa è uguale a

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\mu g h}{RT} = 0{,}82 \cdot 10^{-5} = 0{,}82 \cdot 10^{-3}\%,$$

cioè circa cinquanta mila volte più piccola della variazione dell'eptano nelle vicinanze del punto critico. Nell'interpretazione di molti dati sperimentali

l'effetto gravitazionale veniva trascurato, il che causava a volte conclusioni erronee. Ora diventa evidente che, negli esperimenti descritti sopra, non è affatto necessario riempire l'ampolla con una quantità di liquido rigorosamente determinata. A causa della forte variazione della densità con l'altezza, alla temperatura critica nell'ampolla può essere contenuto solo uno strato infinitesimo di sostanza allo stato critico (quindi avente anche la densità critica). Proprio in questo strato si osserva la scomparsa del menisco. Per la validità del metodo di sparizione del menisco si chiede solo che lo strato di sostanza menzionato sopra stia dentro all'ampolla.

Tavola 11

Distanza dal fondo dell'ampolla, cm	0,2	3,8	4,6	5,8	6,8
Densità per $t = t_m$, g/cm^3	0,273	0,235	0,205	0,195	0,185
Densità per $t - t_m = 1°$ C, g/cm^3	0,252	0,240	0,230	0,215	0,200

5. Il metodo della scomparsa del menisco è adatto a misure precise della temperatura critica. Dopo aver determinato la temperatura critica si può misurare in modo relativamente semplice la pressione critica. A questo scopo si può, ad esempio, sottoporre la sostanza ad una compressione isoterma ed osservare quando sull'isoterma critica apparirà il punto di flesso. Le maggiori difficoltà sorgono nella misura della densità critica, poiché al punto critico la comprimibilità della sostanza è infinita. La densità critica può essere misurata con l'aiuto dello stesso strumento utilizzato per osservare la scomparsa del menisco. A questo scopo è necessario prendere molte ampolle e riempirle con liquido « in eccesso » o « in difetto », di modo che nel riscaldamento il menisco si trovi rispettivamente in alto o sul fondo dell'ampolla. Quando ciò si realizza, l'ampolla risulta completamente riempita con solo liquido o solo vapore saturo. Dividendo la massa di sostanza per il volume dell'ampolla, otteniamo la densità del liquido ρ_l o quella del vapore saturo ρ_v alla temperatura dell'esperienza. Costruiamo ora le curve di dipendenza della densità dalla temperatura per il vapore saturo (curva inferiore della fig. 103), e per il liquido che è in equilibrio con il vapore (curva superiore della fig. 103). Costruiamo inoltre la curva AK corrispondente alla media aritmetica delle densità del liquido e del vapore, cioè per la quantità $1/2(\rho_l + \rho_v)$. L'esperienza mostra che quest'ultima curva è molto vicina ad una retta. Il punto d'intersezione di questa retta con l'isoterma verticale $T = T_k$ è appunto il punto critico.

6. A.I. Nadeždin, (1858-1886), uno degli allievi del professore M.P. Avenarius (1835-1895), mise a punto un diverso metodo di determinazione della temperatura critica, inventando uno strumento che chiamò *densimetro differenziale*. La costruzione dello strumento è rappresentata

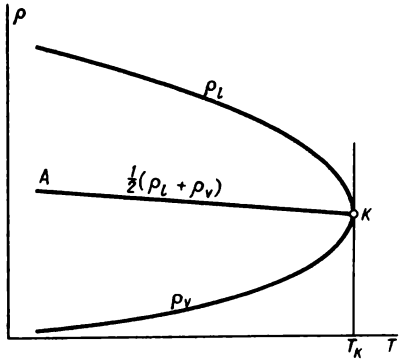

Fig. 103.

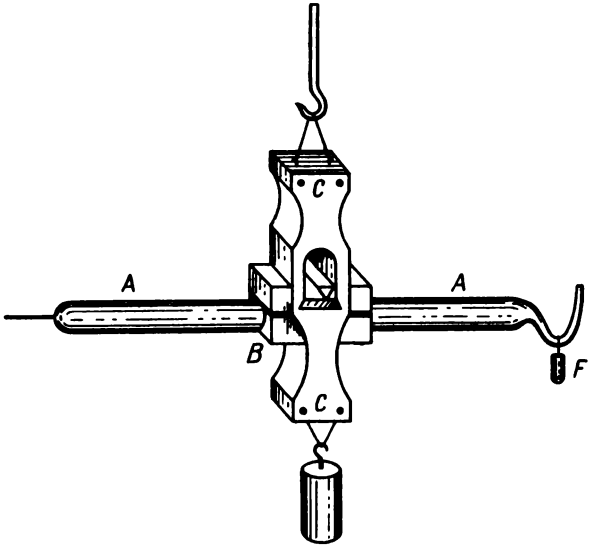

Fig. 104.

nella fig. 104. Un tubo vuoto *AA* viene mantenuto in posizione orizzontale mediante un piccolo peso *F*. Se il tubo è parzialmente riempito di liquido, quest'ultimo si raccoglie ad una estremità e l'equilibrio è rotto. Ma riscaldando il liquido fino alla temperatura critica, quando le densità di liquido e vapore diventano uguali, l'equilibrio viene ristabilito. Questo metodo ingegnoso possiede il vantaggio di essere applicabile anche a sostanze non tra-

sparenti (bromo, iodio) per le quali il menisco è invisibile, nonché nei casi in cui la sostanza corrode il vetro (l'acqua a temperature elevate). Questo metodo è meno preciso del precedente ed, a causa dell'effetto gravitazionale, fornisce sempre valori della temperatura critica più elevati di quelli ottenuti con altri metodi.

7. Per concludere mettiamo in evidenza alcune proprietà delle sostanze al punto critico e nelle sue vicinanze. Dalla formula (35.3), cioè

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{102.2}$$

segue che la differenza tra le capacità termiche $C_P - C_V$, al punto critico tende verso l'infinito. Infatti, la comprimibilità isoterma in questo punto è infinitamente grande e la derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ non presenta punti di singolarità. Pertanto deve tendere verso l'infinito anche la capacità termica C_P, poiché per la stabilità della sostanza è necessario che C_V sia maggiore di zero. Questo risultato diventa evidente, se si considera che nello stato in cui la sostanza coesiste nelle due fasi, la capacità termica C_P è infinitamente grande (si veda il problema 2 del paragrafo precedente). Questa capacità termica resta tale anche al limite quando dallo stato bifase si passa a quello critico. Quanto alla capacità termica C_V, ragionamenti teorici, che qui non possiamo sviluppare, portano a concludere che nel punto critico $C_V = \infty$. Questa conclusione sembra confermata dall'esperienza.

Una particolarità interessante del comportamento delle sostanze allo stato critico è la *lentezza con cui si stabilisce lo stato d'equilibrio*. Ad esempio, per l'eptano, affinché la ripartizione della densità nel campo di gravità, a temperatura costante, arrivi all'equilibrio, è necessario attendere non meno di un giorno. Raggiunto l'equilibrio, se la temperatura varia (qualche centesimo di grado è sufficiente) si richiede almeno un giorno per poter raggiungere un nuovo stato d'equilibrio. A questo fenomeno è dovuto l'effetto *d'isteresi della densità*. Se la densità della sostanza nell'ampolla viene misurata nello stesso punto, elevando gradualmente la temperatura e poi abbassandola sempre gradualmente, si trova che ad una stessa temperatura corrispondono valori differenti della densità e questo dipende da come è stata raggiunta questa temperatura, riscaldando o raffreddando la sostanza. L'isteresi della densità (per l'eptano) scompare per temperature che sono di 10–15° C superiori alla temperatura critica.

Problema

Determinare la ripartizione della densità, nel campo di gravità, di una sostanza fisicamente omogenea che verifica l'equazione di Van der Waals, nelle vicinanze del punto critico.

Soluzione. Al punto critico si ha $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$. Perciò il primo termine dello sviluppo in serie di Taylor nelle vicinanze di questo punto ha la forma

$$P - P_k = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{\text{cr}}(V - V_k)^3 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{cr}}(T - T_k).$$

Calcoliamo le derivate dell'equazione di Van der Waals ed, utilizzando le formule (100.2), otteniamo

$$P - P_k = -\frac{9}{16}\frac{RT_k}{V_k^4}(V - V_k)^3 + \frac{3}{2}\frac{R}{V_k}(T - T_k).$$

Sostituiamo V introducendo la densità $\rho = \mu/V$, dove μ è il peso molecolare. Utilizzando l'equazione dell'idrostatica $P - P_k = -\rho_k gh$, otteniamo nell'approssimazione considerata

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3}\sqrt[3]{6\frac{\mu gh + \frac{3}{2}R(T - T_k)}{RT_k}}. \tag{102.3}$$

L'altezza h è misurata a partire dal livello in cui la densità della sostanza è uguale a quella critica, definendo positiva la direzione verso l'alto. In particolare, per $T = T_k$ si ha

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3}\sqrt[3]{\frac{6\mu gh}{RT_k}}. \tag{102.4}$$

Lontano dal punto critico il gas può essere considerato come perfetto. In questo caso la variazione relativa della densità con l'altezza è data da

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = -\frac{\mu gh}{RT}. \tag{102.5}$$

A temperature ed a pesi molecolari uguali questa quantità è più piccola della precedente di $\alpha = \frac{2\sqrt{6}}{3}\left(\frac{RT}{\mu gh}\right)^{2/3}$ volte. Per l'aria ($\mu = 28{,}8$, $T_k = 132{,}5$ K) su un'altezza $h = 1$ cm si ha $\alpha \approx 8700$, $(\rho - \rho_k)/\rho_k \approx -1/100$.

§ 103. *Energia interna di un gas di Van der Waals*

1. Se è nota l'equazione di stato di una sostanza fisicamente omogenea, mediante i metodi generali della termodinamica si può determinare la sua energia interna in funzione del volume V a temperatura costante. A questo scopo è necessario utilizzare l'equazione (34.2). Applichiamo questo metodo ad una mole di gas di Van der Waals. Riscriviamo ancora una volta

l'equazione (34.2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{103.1}$$

Dall'equazione di Van der Waals otteniamo

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} = P + \frac{a}{V^2}.$$

Quindi si ha

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \tag{103.2}$$

Integrando lungo l'isoterma otteniamo

$$U = -\frac{a}{V} + f(T), \tag{103.3}$$

dove $f(T)$ è la « costante d'integrazione » la quale può dipendere dalla temperatura T. Questa costante può essere espressa in funzione di C_V. Secondo la (18.3) si ha

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{df}{dT}. \tag{103.4}$$

Ne segue che il calore specifico C_V di un gas di Van der Waals può dipendere solo dalla temperatura T. Perciò dall'ultima relazione otteniamo

$$f(T) = \int C_V(T)dT,$$

e di conseguenza

$$U = \int C_V(T)dT - \frac{a}{V}. \tag{103.5}$$

Se si può trascurare la dipendenza del calore specifico dalla temperatura, questa formula diventa più semplice

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \tag{103.6}$$

Nella dimostrazione si supponeva che la sostanza fosse fisicamente omogenea e pertanto i risultati ottenuti sono validi solo per stati ad una sola fase, mentre se la sostanza coesiste nelle due fasi questi risultati non sono verificati. In particolare, se l'isoterma lungo la quale è stata eseguita l'integrazione per ottenere la formula (103.3) interseca il dominio bifase, l'integrazione deve essere eseguita non rispetto all'isoterma reale, ma rispetto

all'isoterma teorica, contenente un segmento in ascesa corrispondente a stati assolutamente instabili.

2. La formula (103.5) può anche essere dedotta da ragionamenti molecolari e cinetici semplici. L'energia interna di un gas si compone dell'energia cinetica del moto termico delle molecole e dell'energia potenziale delle loro interazioni. In virtù del teorema di equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà, l'energia cinetica del moto termico è univocamente definita dalla temperatura del gas e non dipende dal suo volume. Se la temperatura è mantenuta costante, resta costante anche l'energia cinetica. Se utilizziamo il modello a palle perfettamente rigide, alle forze di repulsione (che agiscono durante le collisioni) non corrisponde nessun'energia potenziale. Tutta l'energia potenziale è dovuta alle forze d'attrazione tra le molecole. La si può calcolare in modo macroscopico, poiché le forze d'attrazione tra molecole si riducono alla pressione molecolare $P_i = a/V^2$ con la quale lo strato superficiale di gas grava sull'altra massa di gas. Il lavoro che deve essere speso per superare questa pressione interna corrisponde all'incremento di energia potenziale nella dilatazione isoterma del gas. Nella dilatazione dal volume V_1 al volume V quest'incremento è uguale a

$$\int_{V_1}^{V} P_i dV = \int_{V_1}^{V} \frac{a}{V^2}\, dV = -\frac{a}{V} + \frac{a}{V_1} = -\frac{a}{V} + \text{costante}.$$

Addizionandolo all'energia cinetica $f(T)$ del moto termico, otteniamo nuovamente la formula (103.3).

Problema

Trovare l'espressione dell'entropia di un gas di Van der Waals.

Soluzione. $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$. Utilizzando la formula (45.17) e la definizione di calore specifico, otteniamo

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \frac{C_V}{T}\, dT.$$

Utilizziamo l'equazione di Van der Waals ed integriamo. Per l'entropia di una mole di gas otteniamo

$$S = R \ln (V - b) + \int \frac{C_V(T)}{T}\, dT + \text{costante}. \tag{103.7}$$

Per un numero variabile di particelle di gas si ha

$$S = \nu \left[R \ln \frac{V - \nu b}{\nu} + \int \frac{C_V(T)}{T}\, dT + \text{costante} \right], \tag{103.8}$$

dove ν è il numero di mole di gas e la costante additiva non dipende dal numero di particelle. Se il calore specifico C_V non dipende dalla temperatura, si ha

$$S = \nu\left[R \ln \frac{V - \nu b}{\nu} + C_V \ln T + \text{costante}\right]. \tag{103.9}$$

§ 104. *Effetto Joule-Thomson per il gas di Van der Waals*

1. Nel § 46 è stata esposta la teoria termodinamica generale dell'effetto Joule-Thomson. Per poter ottenere risultati concreti è necessario conoscere l'equazione di stato del gas. Ammettiamo che questa sia l'equazione di Van der Waals ed applichiamola all'effetto Joule-Thomson differenziale. Nel § 46 descrivendo questo effetto è stato mostrato che se ai due lati del tampone viene mantenuta una piccola differenza di pressione $P_2 - P_1 = \Delta P$, la corrispondente differenza di temperatura, che compare durante il flusso stazionario del gas, è determinata dalla formula

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}. \tag{104.1}$$

Visto che il gas fluisce muovendosi dalla pressione più alta verso quella più bassa, $P_2 - P_1$ è una quantità negativa. Se, attraversando il tampone, la temperatura del gas diminuisce $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0\right)$, l'effetto Joule-Thomson viene detto *positivo*. Nel caso contrario, se la temperatura aumenta $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0\right)$, l'effetto è detto *negativo*.

Non è comodo calcolare la derivata $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ dall'equazione di Van der Waals, poiché questa è un'equazione di terzo grado rispetto a V. È più conveniente utilizzare l'identità

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

e trasformare la formula (104.1) nella forma

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{104.2}$$

Calcolando le derivate $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ dall'equazione di Van der Waals e sostituendo i loro valori in questa formula, otteniamo

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{104.3}$$

2. Consideriamo il caso più semplice di un gas rarefatto. In questo caso i termini contenenti a e b sono termini correttivi piccoli. Possiamo limitarci all'approssimazione lineare, trascurando tutti i termini in cui a e b sono elevati a potenze superiori. In questa approssimazione si deve sostituire $V - b$ con V, e calcolare la derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ dall'equazione di Clapeyron. Si avrà allora

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}. \tag{104.4}$$

Se $\frac{2a}{RT} - b > 0$, si ha $\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0$, ed il gas si raffredda. Se, invece, $\frac{2a}{RT} - b < 0$, si ha $\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0$ ed il gas si riscalda. In particolare, per $b = 0, a \neq 0$ il gas si raffredda sempre; per $a = 0, b \neq 0$ si riscalda sempre. Il primo risultato è evidente, poiché nella dilatazione l'energia cinetica di moto termico è consumata per fornire lavoro contro le forze di attrazione molecolare. Il secondo risultato non è tanto evidente, poiché nella dilatazione le forze molecolari non forniscono alcun lavoro. Ma il risultato del processo di Joule-Thomson dipende non solo dalla variazione di energia interna del gas, ma anche dal lavoro esterno eseguito dal gas nella dilatazione. La trasformazione di Joule-Thomson è un processo ad entalpia costante. Se $a = 0$, l'equazione di Van der Waals si trasforma in $P(V - b) = RT$. Perciò l'entalpia del gas è uguale a [1]

$$I = U + PV = (C_V + R)T + Pb = C_P T + Pb.$$

---

[1] Con l'aiuto della formula (35.2) è facile convincersi che la relazione di R. Mayer $C_P = C_V + R$ nel caso considerato è valida.

Imponendo la condizione che l'entalpia sia costante si ha $C_P \Delta T + b\Delta P = 0$, cioè

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{b}{C_P} < 0,$$

il che è conforme alla formula (104.4).

Per $T = 2a/Rb$ la variazione di temperatura è nulla. La temperatura

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_k = 2T_B \tag{104.5}$$

viene chiamata *temperatura d'inversione dell'effetto Joule-Thomson differenziale*. Al di sotto di questa temperatura, nell'esperimento di Joule-Thomson, il gas si raffredda, al di sopra si riscalda. Per la maggior parte dei gas la temperatura d'inversione è notevolmente superiore alla temperatura ambiente. Questi gas nell'esperimento di Joule-Thomson si raffreddano. Per l'idrogeno e l'elio la temperatura d'inversione è notevolmente inferiore alla temperatura ambiente e per essi l'effetto Joule-Thomson è negativo, cioè questi gas si riscaldano.

3. Consideriamo ora il caso di gas densi. Applicando ad essi l'equazione di Van der Waals, otterremo risultati che sono solo qualitativamente corretti. Ma i metodi qui esposti sono applicabili non solo all'equazione di Van der Waals, ma ad una qualsiasi equazione di stato. Ponendo a base del calcolo un'equazione di stato empirica più precisa, si possono ottenere risultati più precisi.

Essendo la quantità C_P positiva e la derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ negativa, il segno nell'effetto Joule-Thomson dipende dal segno del numeratore della formula (104.3). L'effetto è negativo, cioè il gas si riscalda, se

$$\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} > 0,$$

ossia

$$T > \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2. \tag{104.6}$$

L'effetto positivo, cioè il gas si raffredda se

$$T < \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2. \tag{104.7}$$

Alla temperatura

$$T = \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-b}{V}\right)^2 \tag{104.8}$$

i termini correttivi a e b si compensano reciprocamente e l'effetto Joule-Thomson differenziale diventa nullo. L'equazione (104.8) può essere rappresentata sul piano VT con una curva, detta *curva d'inversione dell'effetto Joule-Thomson differenziale*. Utilizzando i parametri ridotti τ e φ quest'equazione si scrive

$$\tau = \frac{27}{4}\left(\frac{\varphi - \frac{1}{3}}{\varphi}\right)^2. \tag{104.9}$$

La corrispondente curva d'inversione è rappresentata nella fig. 105 con la linea continua. Nella regione delimitata da questa curva e dall'asse delle ascisse l'effetto Joule-Thomson differenziale è positivo ($\Delta T < 0$). Nella

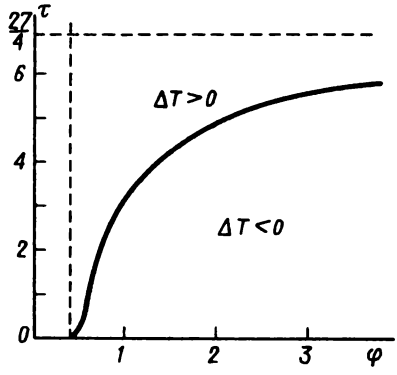

Fig. 105.

regione al di sopra della curva d'inversione quest'effetto è negativo ($\Delta T > 0$). La regione $\varphi < 1/3$ non ha significato fisico, perché per il gas di Van der Waals il volume V non può essere inferiore a b, e quindi $\varphi > 1/3$.

Per le applicazioni pratiche è preferibile scrivere l'equazione della curva d'inversione (104.9) in coordinate τ, π. A questo scopo utilizziamo l'equazione ridotta di Van der Waals (100.7). Eliminando il volume φ tra quest'equazione e l'equazione (104.9), otteniamo dopo semplici calcoli la seguente equazione della curva d'inversione:

$$\pi = 24\sqrt{3\tau} - 12\tau - 27. \tag{104.10}$$

Risolvendo quest'equazione, troviamo

$$\tau = 3\left(1 \pm \frac{1}{6}\sqrt{9 - \pi}\right)^2. \tag{104.11}$$

Il grafico di questa funzione a due segni è riportato nella fig. 106 (linea punteggiata). Esso mostra che ad ogni valore della pressione, inferiore ad un certo limite ($\pi < 9$), esistono due punti d'inversione dell'effetto Joule-Thomson. L'effetto Joule-Thomson è positivo ($\Delta T < 0$) al di sotto del

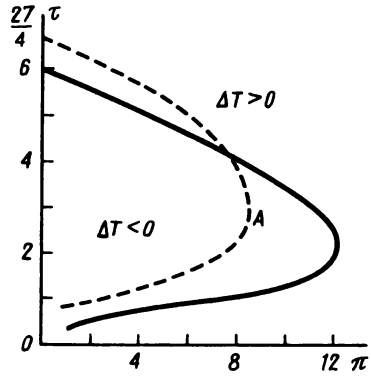

Fig. 106.

punto d'inversione superiore ed al di sopra del punto d'inversione inferiore. La posizione dei punti d'inversione dipende dalla pressione. Con l'aumento della pressione il punto d'inversione inferiore sale e quello superiore scende, fino a che questi punti coincidono nel punto A (fig. 106). Queste previsioni della teoria di Van der Waals concordano qualitativamente con l'esperienza, benché esistano divergenze quantitative importanti. A titolo d'esempio, insieme con la curva d'inversione di Van der Waals, riportiamo la curva d'inversione sperimentale dell'idrogeno rappresentata nella fig. 106 con una linea continua. (Per l'idrogeno $T_k = 33{,}3$ K, $P_k = 12{,}8$ atm.)

4. Passiamo ora allo studio dell'effetto Joule-Thomson integrale. Nel § 46 è stato già detto che l'effetto Joule-Thomson integrale si ottiene facendo passare il gas attraverso una valvola che separa due regioni tra cui viene mantenuta una grande differenza di pressione. La variazione di temperatura del gas $T_2 - T_1$ nell'effetto integrale è data dalla formula (46.2), che riportiamo nella forma seguente:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}\, dP. \qquad (104.12)$$

La variazione di temperatura $T_2 - T_1$ può essere sia positiva, che negativa a seconda del segno dell'espressione sotto il segno d'integrazione. In

particolare, se in tutto il dominio di pressioni utilizzate l'effetto Joule-Thomson differenziale è positivo, lo sarà anche l'effetto integrale, cioè a causa della strozzatura il gas deve raffreddarsi. A temperatura ambiente ciò avviene per la maggior parte dei gas, in particolare per l'aria e per l'anidride carbonica. Se si prende una bombola contenente anidride carbonica gassosa compressa a 100-200 atm e la si lascia uscire nell'atmosfera attraverso una valvola, si ottiene un raffreddamento così grande che l'anidride carbonica solidificherà. In un modo totalmente diverso si comporta l'idrogeno: poiché a temperatura ambiente l'effetto Joule-Thomson differenziale, e quindi quello integrale, sono negativi, l'idrogeno si riscalda. Questo riscaldamento ha talvolta provocato delle catastrofi perché l'idrogeno fortemente compresso s'infiamma spontaneamente sfuggendo da tubi in cattivo stato. Durante una rapida dilatazione, l'idrogeno può raffreddarsi se la sua temperatura è inferiore a $-80°$ C. A temperature più elevate l'idrogeno si riscalda sempre.

In relazione con l'uso dell'effetto Joule-Thomson integrale per ottenere basse temperature, è opportuno esaminare la seguente questione. Supponiamo che un gas a una temperatura iniziale T_1 si dilati fino ad una pressione costante P_2 (ad esempio, fino a quella atmosferica). Quale dev'essere la pressione iniziale P_1 per ottenere il raffreddamento massimo? La differenza di temperatura $T_2 - T_1$ è data dalla formula (104.12). Se la temperatura T_1 è data, questa differenza dipende solo dalla pressione iniziale P_1 (poiché è data anche la pressione finale P_2). Dalla formula (104.12) otteniamo

$$\frac{d}{dP_1}(T_2 - T_1) = \frac{dT_2}{dP_1} = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I \Bigg|_{P = P_1,\, T = T_1}.$$

Uguagliando a zero questa derivata, troviamo la condizione di massimo:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = 0 \quad \text{per} \quad P = P_1, \quad T = T_1. \tag{104.13}$$

Ma l'equazione $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = 0$ è l'equazione della curva d'inversione dell'effetto differenziale e, quindi, per ottenere il raffreddamento massimo è necessario prendere il punto iniziale T_1, P_1 sulla curva d'inversione dell'effetto Joule-Thomson differenziale.

In un caso, che è quello più importante, l'integrazione nella formula (104.12) può essere eseguita fino alla fine. In questo caso il gas, allo stato iniziale, è compresso ad alta pressione, e dopo la strozzatura la sua pressione diminuisce tanto che allo stato finale questo gas può essere considerato come un gas perfetto. È preferibile eseguire il calcolo senza utilizzare la formula (104.12), ma direttamente con l'aiuto dell'uguaglianza delle entalpie del gas negli stati iniziale e finale. Utilizzando l'espressione (103.5),

l'uguaglianza delle entalpie del gas di Van der Waals può essere scritta nella forma

$$\int_{T_0}^{T_1} C_V(T)\,dT - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = \int_{T_0}^{T_2} C_V(T)\,dT - \frac{a}{V_2} + P_2 V_2 .$$

Riuniamo in un solo gli integrali che compaiono in questa relazione. Nel secondo membro il termine a/V_2 può essere trascurato e si può utilizzare l'equazione di Clapeyron $P_2 V_2 = RT_2$, ottenendo in quest'approssimazione

$$\int_{T_2}^{T_1} C_V(T)\,dT - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = RT_2 .$$

La pressione P_1 è determinata dall'equazione di Van der Waals. Si ottiene

$$\bar{C}_V(T_1 - T_2) - \frac{2a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = RT_2 ,$$

dove $\bar{C}_V$ è la capacità termica media del gas a volume costante nell'intervallo di temperatura da T_1 a T_2. Troviamo dalla formula precedente

$$T_2 - T_1 = \frac{\dfrac{Rb}{V_1 - b} T_1 - \dfrac{2a}{V_1}}{R + \bar{C}_V} . \qquad (104.14)$$

Essendo il denominatore una quantità essenzialmente positiva, il segno dell'effetto dipende solo dal segno del numeratore. L'effetto è positivo (raffreddamento) per $T_1 < \dfrac{2a}{Rb}\dfrac{V_1 - b}{V_1}$ e negativo (riscaldamento) per $T_1 > \dfrac{2a}{Rb}\dfrac{V_1 - b}{V_1}$. Nel seguito per semplificare la scrittura delle formule, indicheremo i parametri iniziali semplicemente con T, V, P, omettendo l'indice 1. Alla temperatura

$$T = \frac{2a}{Rb}\frac{V - b}{V} \qquad (104.15)$$

l'effetto diventa nullo. Questa temperatura si chiama *temperatura d'inversione dell'effetto Joule-Thomson integrale*. Essa è sempre superiore alla corrispondente temperatura dell'effetto differenziale. L'equazione (104.15) determina sul piano la *curva d'inversione dell'effetto Joule-*

Thomson integrale. Scritta in parametri ridotti, l'equazione (104.15) assume la forma

$$\tau = \frac{27}{4}\,\frac{\varphi - 1/3}{\varphi}\,. \tag{104.16}$$

La curva, rappresentata dall'equazione (104.16), è riportata nella fig. 107 (linea continua). Se il punto che rappresenta lo stato iniziale, a volume ridotto φ ed a temperatura ridotta τ, si trova tra la curva d'inversione (104.16) e l'asse delle ascisse, nel processo di strozzatura il gas si raffredderà. Se invece questo punto si trova al di sopra della curva d'inversione, si ottiene un riscaldamento. Nella fig. 107 la linea punteggiata rappresenta la

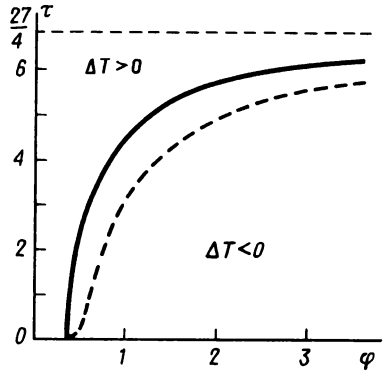

Fig. 107.

curva d'inversione dell'effetto differenziale, che si trova sempre al di sotto di quella dell'effetto integrale. Questo è normale, poiché se l'effetto differenziale è positivo (o negativo) in tutto il dominio di variazione della pressione, come già detto, l'effetto integrale sarà positivo (o negativo). L'inverso non è vero, poiché per ottenere un effetto integrale positivo non è obbligatorio che l'espressione integranda della formula (104.12) sia dappertutto positiva. In certe regioni quest'espressione può essere negativa, ma l'effetto Joule-Thomson integrale può restare positivo. Dunque, la regione del piano *VT* in cui l'effetto differenziale è sempre positivo, si trova sempre all'interno della regione nella quale l'effetto integrale è positivo.

L'equazione (104.16) scritta nelle variabili π e τ, assume la forma

$$\tau = 3/4\sqrt{81 - 3\pi}\,. \tag{104.17}$$

La curva espressa da quest'equazione, è riportata nella fig. 108 con una linea continua. La corrispondente curva d'inversione dell'effetto differen-

ziale è rappresentata con la linea tratteggiata. A differenza dell'effetto differenziale, l'effetto Joule-Thomson integrale ha per ogni pressione ($\pi < 27$) un solo punto d'inversione.

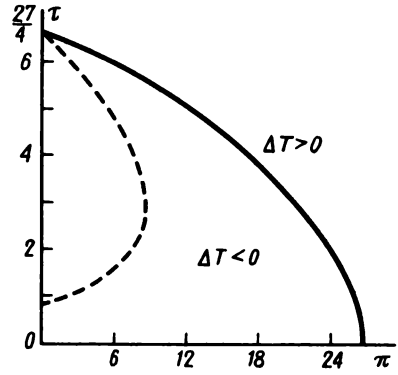

Fig. 108.

Problema

Trovare la curva d'inversione dell'effetto Joule-Thomson differenziale per un gas che verifica l'equazione di Dieterici.

Risposta. $T = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{V}\right)$. In parametri ridotti $\tau = 8\left(1 - \frac{1}{2\varphi}\right)$ dove $\pi = (8 - \tau)e^{5/2 - 4/\tau}$.

§ 105. *Metodi per ottenere basse temperature e per liquefare i gas*

1. Nei processi tecnici vengono utilizzati tre metodi principali per ottenere basse temperature: 1) *evaporazione dei liquidi*, 2) *applicazione dell'effetto Joule-Thomson* e 3) *dilatazione adiabatica reversibile di un gas con produzione di lavoro esterno*. Sono anche utilizzate diverse *miscele refrigeranti*. Ad esempio, mescolando sale da cucina e neve si può ottenere una temperatura inferiore a $-20°$ C, ed una miscela di cloroformio o di etere con anidride carbonica solida può scendere fino a $-77°$ C. Il metodo di evaporazione dei liquidi è utilizzato nei frigoriferi domestici. I metodi 2) e 3) si fondano sulle leggi dei gas. La teoria termodinamica del metodo 2) è riassunta nella formula (104.12), mentre il principio del metodo 3) è implicitamente contenuto nell'equazione dell'adiabatica di Poisson nella forma (21.4). Ma quest'equazione è valida solo per i gas perfetti. A basse temperature, ed in particolare in prossimità della temperatura di liquefazione del

gas, essa non è più valida. Pertanto è necessario considerare più dettagliatamente la teoria del metodo 3), scartando l'ipotesi che il gas sia perfetto.

Durante una dilatazione adiabatica reversibile, l'entropia S di un gas resta costante. Considerandola come funzione di temperatura e pressione, possiamo scrivere per una trasformazione di dilatazione reversibile elementare:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

È evidente che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Inoltre, secondo la formula (45.18) si ha

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

e quindi

$$\frac{C_P}{T}\Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta P = 0.$$

Ne segue

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P}. \tag{105.1}$$

Se il coefficiente di dilatazione termica è positivo (come per i gas), nel caso di una dilatazione adiabatica si ottiene il raffreddamento. Il corrispondente effetto integrale è descritto dalla seguente formula:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \tag{105.2}$$

Confrontandola con la formula (104.12), vediamo che, a parità di condizioni, il raffreddamento nel caso di una dilatazione adiabatica reversibile sarà più grande che nel caso di strozzatura. Il raffreddamento viene prodotto non solo per i gas reali ma anche per i gas perfetti. Ciò è dovuto al fatto che il lavoro è prodotto a spese dell'energia interna del gas, e quest'ultima, per i gas perfetti, è una funzione monotona crescente della sola temperatura. Dal punto di vista della teoria cinetica quest'effetto è stato dettagliatamente considerato nel § 67. Il raffreddamento è dovuto al fatto che le

molecole di gas sono costrette ad urtare il pistone in moto. La pressione del gas può essere insufficiente per superare resistenze passive e mettere in moto il pistone. Allora il pistone può essere mosso da un motore ed il raffreddamento avrà luogo lo stesso. Utilizzando un motore, imponiamo alle molecole di urtare il pistone in moto e quindi di produrre un lavoro. L'effetto Joule-Thomson nei gas perfetti non ha luogo (si veda il § 46), e perciò è impossibile ottenere alcun raffreddamento.

2. Nelle figg. 109 e 110 sono rappresentati schemi di principio dei cicli frigoriferi funzionanti secondo i metodi della dilatazione adiabatica e della strozzatura. Il ciclo che utilizza la strozzatura (fig. 110) venne proposto nel

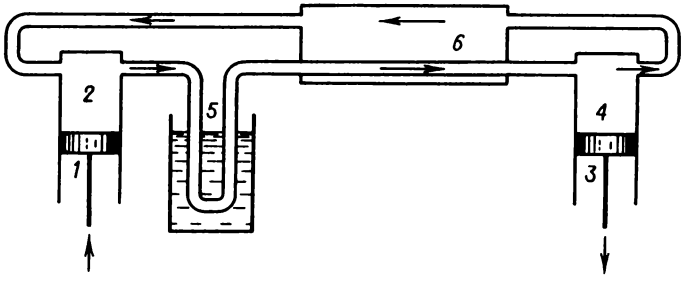

Fig. 109.

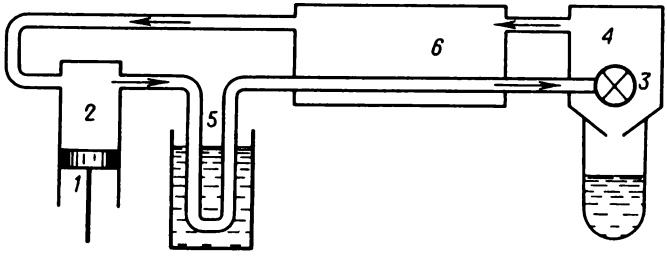

Fig. 110.

1895 sia dall'inglese Hampson (1840-1900) che, indipendentemente, dal tedesco Linde (1842-1934). Il ciclo che sfrutta il metodo della dilatazione adiabatica (fig. 109) venne brevettato da Siemens (1816-1892) nel lontano 1857, ma solo nel 1902 l'ingegnere francese Claude è riuscito ad ottenere aria liquida usando questo ciclo. Per questo il metodo di produzione di basse temperature e di liquefazione dei gas per dilatazione adiabatica si chiama *metodo di Claude*.

Non diremo nulla sui problemi tecnici di costruzione delle macchine refrigeranti reali, ci limiteremo solo alla considerazione schematica dei principi di funzionamento. Il pistone del compressore *1* comprime il gas nel ci-

lindro *2*. In questa fase il gas si riscalda. Il gas compresso e riscaldato uscendo dal cilindro *2* viene raffreddato con acqua *5*. Poi, negli impianti del tipo Claude, il gas è diretto nel cilindro di *espansione 4*, cioè un apparecchio a pistone in cui ha luogo la dilatazione adiabatica del gas, producendo un lavoro applicato al pistone *3*. Negli impianti Hampson-Linde invece del cilindro di espansione viene usata *una valvola 3* attraverso la quale si effettua la strozzatura del gas. In entrambi i casi il gas viene raffreddato. Il gas raffreddato, prima di ritornare nel cilindro *2* è fatto passare attraverso un apparecchio ausiliare *6* detto *scambiatore di calore*. In generale uno scambiatore di calore è un sistema di tubi, uno esterno ed un altro interno arrotolati ad elica (serpentina). Il gas attraverso il tubo interno arriva all'espansione (o alla valvola), si raffredda e ritorna attraverso il tubo esterno. Il flusso del gas freddo nel tubo esterno assicura un preraffreddamento supplementare del gas che scorre nel tubo interno verso l'espansione (verso la valvola). Proprio per assicurare questo raffreddamento supplementare si usa lo scambiatore di calore. Dunque, dopo ogni corsa del pistone, nel cilindro di espansione (verso la valvola) arriva gas sempre più freddo. Ad un certo momento il gas, che arriva all'espansione o alla valvola, è sufficientemente freddo per cui dopo una ulteriore dilatazione adiabatica (una strozzatura) comincerà a liquefarsi.

3. In confronto con il metodo del raffreddamento adiabatico, il metodo fondato sull'effetto Joule-Thomson è più semplice. In esso non c'è nessun problema di lubrificazione, poiché le apparecchiature utilizzate non necessitano di parti mobili funzionanti a basse temperature. Ma questa semplicità ha delle contropartite: una forte diminuzione dell'efficacia di raffreddamento e la necessità di operare ad alte pressioni utilizzando grandi quantità di gas. Il raffreddamento che può essere ottenuto per dilatazione adiabatica è più grande di quello ottenuto per l'effetto Joule-Thomson, ma pone complessi problemi di lubrificazione degli apparati mobili: a basse temperature i lubrificanti gelano. Claude utilizzava guarnizioni di cuoio secco sgrassato. L'aria svolgeva la funzione di lubrificante, penetrando in piccole quantità tra le guarnizioni del pistone e le pareti del cilindro. P.L. Kapitsa (1894-1984) ha proposto nel 1934 di utilizzare nei cilindri di espansione pistoni senza guarnizioni di cuoio. Il vaso di espansione da lui costruito aveva tra la superficie laterale del cilindro ed il pistone un giuoco di ~ 0,035 mm (diametro del pistone: 30 mm) riempito di gas che funziona da lubrificante. Per evitare ogni « grippaggio del pistone », su quest'ultimo sono stati fatti dei canaletti circolari di profondità e di larghezza 0,25 mm, disposti ad intervalli di ~ 5 mm l'uno dall'altro, che assicurano l'uguaglianza della pressione del gas sulla superficie laterale del pistone. Kapitsa ha utilizzato con successo il suo apparato per liquefare l'elio. Il raffreddamento preliminare dell'elio veniva eseguito per mezzo di azoto liquido. Un'altra soluzione che elimina il problema di lubrificazione, consiste nella sostituzione dell'espansione a pistone con una turbina. Questa soluzione è

stata proposta da Rayleigh (1842-1919) nel 1898. Ma i primi *turboespansori* funzionanti sono stati prodotti solo intorno al 1930 in Germania. La prima analisi di funzionamento del turboespansore è stata eseguita da P.L.Kapitsa, evidenziando i vantaggi dei turboespansori rispetto agli espansori a pistone utilizzati prima. Le moderne macchine liquefatrici funzionano utilizzando il principio del turboespansore.

4. I cicli descritti sono progettati per una *liquefazione continua dei gas*. Ma è molto più semplice effettuare la liquefazione dei gas *in modo periodico*, mediante *una sola espansione adiabatica del gas compresso*. Questo metodo è stato applicato per la prima volta da Cailletet (1832-1913) nel 1877 per la liquefazione dell'aria e poi da Olszewski (1846-1915) nel 1887 per la liquefazione dell'idrogeno. Il gas compresso veniva sottoposto ad un raffreddamento preliminare molto spinto, e poi veniva lasciato dilatare adiabaticamente. I tentativi degli scienziati menzionati per liquefare l'aria e l'idrogeno ebbero solo parzialmente successo. Cailletet non riuscì a produrre aria liquida, né Olszewski a produrre idrogeno liquido: osservarono solo una breve apparizione di nebbia, composta di gocce minutissime di questi liquidi. L'applicazione del metodo di espansione adiabatica singola divenne efficace nel 1932, quando Simon riuscì ad ottenere l'elio liquido. A partire da quell'anno il metodo viene largamente utilizzato per preparare piccole quantità di elio liquido: viene detto *metodo d'espansione*. Nel 1935 Simon, Cooke e Pearson prepararono con lo stesso metodo l'idrogeno liquido. Il metodo d'espansione è utilizzabile solo nel caso in cui il calore specifico del recipiente è inferiore a quello del gas contenuto. Questa condizione si verifica solo a temperature molto basse quando il calore specifico dei solidi diminuisce fortemente. Perciò il metodo d'espansione è praticamente utilizzato solo per liquefare l'idrogeno e l'elio. In tal modo si spiegano gli insuccessi degli esperimenti di Cailletet per liquefare l'ossigeno.

5. Avendo a disposizione gas liquefatto, si può ottenere un'ulteriore diminuzione di temperatura facendo bollire il liquido a bassa pressione. Quest'effetto è stato utilizzato dagli scienziati polacchi Wroblewski (1845-1888) e Olszewski (1820-1883) che sono stati i primi a produrre l'ossigeno liquido. Essi hanno utilizzato lo stesso metodo di liquefazione dei gas utilizzato da Faraday. Si prende un tubo di vetro ricurvo a pareti spesse, la cui estremità saldata viene immersa nell'etilene liquido, bollente a bassa pressione a temperatura di $-130°$ C (cioè al di sotto della temperatura critica dell'ossigeno, $-118{,}8°$ C). L'altra estremità del tubo è collegata con una bombola contenente ossigeno molto compresso. Aprendo la valvola, sulle pareti del tubo compaiono goccioline di ossigeno liquido, che si raccolgono sul fondo del tubo.

6. L'idrogeno liquido è stato per la prima volta preparato da Dewar (1842–1923) nel 1898 al Royal Institute di Londra, utilizzando l'effetto Joule-Thomson. L'idrogeno compresso ad alta pressione viene raffreddato preliminarmente al di sotto della temperatura d'inversione in una serpenti-

na immersa in aria liquida bollente a bassa pressione, e poi sottoposto alla strozzatura. Sono stati necessari ancora dieci anni prima che Kamerlingh Onnes (1853-1926) ed i suoi collaboratori dell'Università di Leiden riuscissero a liquefare l'elio. Dopo 15 anni si cominciò a preparare l'elio liquido anche in altri paesi. Attualmente l'elio è liquefatto in grandi quantità non solo nei laboratori scientifici ma anche negli stabilimenti.

La temperatura d'ebollizione dell'elio ordinario (He^4) a pressione normale è di 4,2 K. Facendo bollire He^4 a bassa pressione, si può ottenere la temperatura di 0,7-1 K. Per ottenere temperature inferiori a 1 K, si utilizzano bagni di He^3 liquido che ha una temperatura d'ebollizione più bassa (3,2 K). Abbassando la pressione sul bagno di elio liquido (He^3), la temperatura può scendere fino a 0,3 K. Per ottenere temperature ancor più basse viene utilizzato il metodo di *smagnetizzazione adiabatica* dei sali paramagnetici ed anche l'effetto di raffreddamento che accompagna la soluzione di He^3 in He^4 superfluido. Del metodo di smagnetizzazione adiabatica parleremo nel terzo volume del nostro corso. La più bassa temperatura ottenuta con l'aiuto di questo metodo è stata di 0,0014 K.

Problema

Un recipiente termoisolato è riempito con elio gassoso a temperatura $T_0 = 10$ K (al di sopra del punto critico). Il gas fluisce lentamente attraverso un tubo capillare fino a che la pressione nel recipiente non sarà uguale a $P_1 = 1$ atm e la temperatura $T_1 = 4{,}2$ K (punto d'ebollizione dell'elio a pressione normale). Calcolare la pressione iniziale P nel recipiente se alla fine della trasformazione il recipiente contiene solo elio liquido. Il calore d'evaporazione dell'elio a 4,2 K è uguale a $q = 20$ cal/mole. Assimilare l'elio gassoso ad un gas perfetto.

Soluzione. Se il flusso del gas è lento, si può ammettere che lo stato dell'elio contenuto nel recipiente sia uno stato d'equilibrio. Essendo il recipiente termoisolato, l'entropia specifica (e quindi quella molare) del gas nel recipiente deve restare costante. Nella dilatazione adiabatica reversibile con produzione di un lavoro esterno il gas si raffredda. Raggiunta una certa temperatura, l'ulteriore diminuzione della pressione del gas è accompagnata non solo dall'abbassamento della temperatura, ma anche dalla sua liquefazione. Anche questa è una trasformazione d'equilibrio e procede senza variazione d'entropia. La variazione d'entropia di una mole di sostanza che passa dallo stato iniziale (gas) allo stato finale (liquido) è data dalla seguente formula:

$$\Delta S = \int \left(C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \right) - \frac{q}{T_1} .$$

Sostituendo qui $PdV = R\,dT - V\,dP = R\,dT - RT\dfrac{dP}{P}$ e tenendo presente che $C_P = C_V + R$, otteniamo

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{P_1}{P_0} - \frac{q}{T_1} = R \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_0} - \ln \frac{P_1}{P_0} - \frac{q}{RT_1} \right).$$

Uguagliando ΔS a zero, troviamo

$$P_0 = P_1 \left(\frac{T_0}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} e^{\frac{q}{RT_1}} \approx 100 \text{ atm}.$$

§ 106. *Tensione superficiale ed alcuni fenomeni che la determinano*

1. Tutte le molecole d'un liquido sono soggette all'azione di forze d'attrazione da parte delle molecole circostanti. Se la molecola si trova all'interno di un liquido, ad una distanza dalla superficie superiore al raggio della sfera d'azione molecolare, allora, come è stato chiarito nel § 98 (si veda la fig. 96), queste forze in media si compensano. Se invece la molecola si trova nello strato periferico, il cui spessore è uguale al raggio della sfera d'azione molecolare, compare una forza risultante diretta verso l'interno del liquido. Pertanto per portare una molecola dall'interno del liquido fino alla superficie è necessario spendere un certo lavoro. *Il lavoro che si deve fornire, in condizioni isoterme e quasi-statiche per aumentare di una unità la superficie del liquido, lasciando il volume costante, viene chiamato coefficiente di tensione superficiale o semplicemente tensione superficiale.*

Come è noto il lavoro isotermo è uguale alla diminuzione dell'energia libera del sistema (si veda il § 45). Per un liquido non sottoposto all'azione di forze esterne, l'energia libera può essere rappresentata nella forma

$$\Psi = \Psi_{\text{vol}} + \Psi_{\text{sup}}, \tag{106.1}$$

dove Ψ_{vol} è la componente di volume dell'energia libera e Ψ_{sup} quella di superficie. La prima è proporzionale al volume e la seconda alla superficie del liquido (a condizione che la densità e la temperatura del liquido siano mantenute costanti). In teoria l'energia libera totale Ψ può essere divisa in queste due parti nel modo seguente: aumentando il volume di liquido (quando la sua forma resta costante), il rapporto tra superficie e volume decresce ed al limite si annulla. Se il volume V del liquido è sufficientemente grande, la componente superficiale dell'energia libera può essere trascurata e la densità spaziale dell'energia libera può essere calcolata mediante la formula $\psi_{\text{vol}} = \Psi_{\text{vol}}/V = \Psi/V$. Il valore di ψ_{vol} dipende solo dalla densità e dalla temperatura del liquido e non dal suo volume. Se il volume di liquido non è grande, la quantità $\psi_{\text{vol}} V$ non sarà più uguale a tutta l'energia libera Ψ del liquido. Il valore dell'energia libera superficiale sarà data dalla differenza $\Psi - \psi_{\text{vol}} V$.

In virtù della definizione data sopra si può scrivere

$$\Psi_{sup} = \sigma F,$$

dove F è l'area della superficie di liquido e σ è la tensione superficiale. Dunque, la *tensione superficiale può anche essere definita come energia libera superficiale rapportata all'unità di superficie del liquido.*

In un caso limite è possibile trascurare completamente la componente volumetrica dell'energia libera. È il caso in cui il liquido esiste nella forma di *pellicole sottili*, ad esempio nelle bolle di sapone. In questi casi si dice che il liquido si trova in *uno stato lamellare*. In questi stati gli effetti dovuti alla tensione superficiale si presentano in una forma sia semplice che evidente, poiché ad essi non si sovrappongono gli effetti dovuti alle proprietà di volume dei corpi. Nelle nostre dimostrazioni ragioneremo spesso come se il liquido si trovasse in uno stato lamellare. I risultati ottenuti saranno validi non solo per le pellicole liquide, ma anche per i liquidi in generale. Per questo è sufficiente considerare pellicole il cui spessore non sia inferiore al diametro della sfera d'azione molecolare.

2. Perché la grandezza σ viene chiamata tensione superficiale? Per rispondere a questa questione consideriamo il seguente esperimento. Prendiamo un rettangolo, costruito in filo di ferro, il cui lato CD possa scorrere liberamente lungo i fili AC e BD (fig. 111). Ricopriamo l'area $ABDC$ con una pellicola di sapone. Questa pellicola è doppia; essa possiede, come un

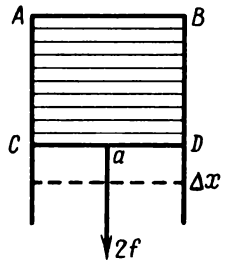

Fig. 111.

foglio di carta, due facce, anteriore e posteriore, ed è costituita da due pellicole semplici tra le quali si trova il liquido. L'esperimento mostra che la pellicola tende a contrarsi, poiché il lato mobile CD si sposta verso l'alto. Per mantenere il lato CD in equilibrio è necessario applicare una certa forza, ad esempio, sospendere al filo un piccolo carico. Essendo la pellicola costituita di due pellicole semplici, è comodo indicare questa forza con $2f$, considerando che su ogni pellicola semplice agisce la forza f. Calcoliamo il valore di f. Mantenendo costante la temperatura, aumentiamo la forza f di una quantità infinitesima. Allora il lato mobile CD comincerà a spostarsi

verso il basso in modo infinitamente lento. Per uno spostamento Δx occorre fornire alla pellicola un lavoro $\Delta A = 2f\Delta x$, e la sua area aumenterà di $2\Delta F = 2a\Delta x$, dove a è la lunghezza di CD e ΔF l'aumento d'area di ogni pellicola semplice. Per definizione di tensione superficiale il lavoro ΔA può essere rappresentato nella forma $\Delta A = 2\sigma\Delta F = 2\sigma a\Delta x$. Uguagliando entrambe le espressioni, otteniamo

$$\sigma = \frac{f}{a}. \tag{106.2}$$

Questa formula mostra in modo evidente che la pellicola si trova in uno *stato di tensione*. In generale la superficie di tutti i liquidi si trova in uno stato di tensione. Spieghiamo cosa significa questo. Tagliamo mentalmente la pellicola lungo un segmento di retta. Allora ogni metà della pellicola tagliata agirà sulla linea di taglio con una determinata forza avente il carattere di tensione, tangente alla pellicola e perpendicolare alla linea di taglio. La forza rapportata all'unità di lunghezza della linea di taglio è appunto la tensione superficiale σ.

Dunque, il liquido si comporta come se fosse contenuto in una pellicola elastica (ad esempio, di gomma). Se tendiamo una pellicola di gomma, aumentano le distanze tra le particelle nella direzione di estensione, e questo richiede un dispendio di lavoro contro le forze di coesione agenti tra queste particelle. Al contrario per aumentare la superficie di un liquido il lavoro fornito viene utilizzato per spostare delle molecole dalle parti interne fino allo strato superficiale. D'altra parte per tendere una pellicola di gomma è necessaria una forza tanto più grande quanto più estesa è la pellicola, mentre la forza necessaria per aumentare la superficie di un liquido, non dipende dall'estensione della pellicola superficiale. Se ingrandiamo la pellicola superficiale, facciamo aumentare solo la sua superficie, ma la pellicola rimane la stessa poiché viene completata con molecole estratte dagli strati interni del liquido.

3. La definizione di tensione superficiale deve essere completata dall'indicazione del mezzo che confina con il liquido. Questa indicazione è indispensabile perché sulle molecole dello strato superficiale agiscono le forze molecolari non solo da parte delle molecole del liquido in considerazione, ma anche da parte delle molecole del mezzo. Il lavoro che deve essere fornito per l'estrazione delle molecole dagli strati interni, e quindi la tensione superficiale, dipende non solo dal liquido , ma anche *dalla natura del mezzo con il quale confina questo liquido*. Nelle tabelle sono di solito riportati i valori della tensione superficiale di un liquido confinante con l'aria o con il suo vapore saturo. Ad esempio, la tensione superficiale dell'acqua a 0° C al contatto con l'aria è uguale a 75,7 dine/cm, e se confina con il vapore saturo a 73,2 dine/cm. Si può parlare anche della tensione superficiale sulla frontiera di separazione di due liquidi immiscibili o sulla frontiera di separazione di un liquido e di un solido.

4. Descriviamo alcuni esperimenti e fenomeni determinati dall'esistenza della tensione superficiale.

Prendiamo un quadrato in filo di ferro ricoperto con una pellicola di sapone e poniamo sulla pellicola un anello di filo (fig. 112). Fino a che la pellicola che si trova all'interno del cappio rimane intatta, il cappio può assumere una forma qualsiasi. Ma se la perforiamo di modo che la pellicola resti solo tra il filo ed il quadrato in filo di ferro, il filo sotto l'azione delle forze di tensione superficiale prenderà la forma di una circonferenza (fig. 112, a destra).

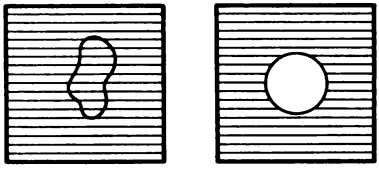

Fig. 112.

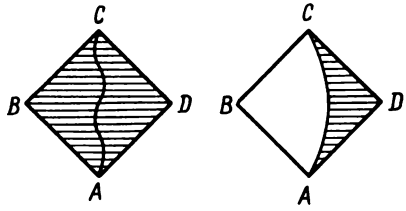

Fig. 113.

Congiungiamo con un filo flessibile non teso i vertici A e C di una sagoma rettangolare in filo di ferro $ABCD$ (fig. 113). Ricopriamo la superficie $ABCD$ con una pellicola di sapone. Il filo AC che si trova sulla pellicola prende la forma di una curva irregolare e non oppone alcuna resistenza nella sua deformazione. Se però distruggiamo una parte della pellicola da un lato del filo, sotto l'azione della tensione superficiale della parte restante il filo prenderà la forma di un arco di circonferenza.

Sospendiamo un bastoncino AB (fig. 114) con due fili flessibili e paralleli AC e BD. I fili sono tesi e rettilinei. Se l'area $ABDC$ viene ricoperta con una pellicola di sapone, il bastoncino si solleverà ed i fili s'incurveranno (fig. 114, a destra).

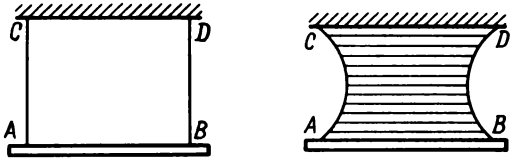

Fig. 114.

Quando una spazzola è immersa nell'acqua, i suoi peli si allontanano gli uni dagli altri. Se estraiamo la spazzola dall'acqua, i peli s'incollano tra loro. Negli interstizi tra i peli resta un po' d'acqua, la cui superficie libera si contrae sotto l'azione della tensione superficiale e questo avvicina i peli.

Spargiamo un po' di polvere sulla superficie libera di un piatto contenente mercurio. Immergiamo poi nel mercurio un grosso bastoncino di vetro tenendolo verticale. La polvere si precipita nell'incavo che si forma intorno al bastoncino, come se il mercurio fosse coperto con una pellicola che non si rompe con l'immersione del bastoncino. L'esperimento avviene anche con l'acqua, se il bastoncino viene prima leggermente ingrassato.

Molti effetti sono dovuti al fatto che la tensione superficiale di diversi liquidi non è la stessa. Prendiamo, ad esempio, un piccolo modello di nave fatto di latta, nella poppa del quale viene fatto un piccolo orifizio. Versiamo all'interno della navicella un po' d'etere in modo che il livello della superficie libera si trovi un po' al di sopra dell'orifizio, e poi mettiamola in acqua. Allora la navicella comincerà a muoversi in avanti, cioè nella direzione da poppa a prora. Quest'effetto è dovuto al fatto che la tensione superficiale dell'etere è minore di quella

d'acqua. L'etere che sfugge attraverso l'orifizio a poppa, ricopre la superficie d'acqua con uno strato sottile. La tensione superficiale dell'etere tira indietro la navicella. Ma questa forza è minore di quella dovuta alla tensione superficiale dell'acqua diretta in avanti. La risultante di queste due forze è diretta in avanti e mette in moto la navicella.

Lo stesso effetto si osserva quando piccoli pezzetti di canfora sono posati su una superficie d'acqua pura. La canfora si scioglie lentamente nell'acqua e diminuisce la sua tensione superficiale. La velocità di dissoluzione è diversa nelle diverse parti di ciascun pezzo di canfora e dipende dalla sua forma. Questa velocità è più grande vicino alle estremità acute del pezzetto di canfora. Si crea una differenza tra tensioni superficiali che agisce sul pezzetto di canfora provocando un moto disordinato di rotazioni e traslazioni. Quest'effetto si osserva solo quando la superficie dell'acqua è sufficientemente pulita. Un sottile strato di grasso diminuisce la tensione superficiale tanto che lo scioglimento della canfora non può diminuirlo in modo ulteriore. Secondo Rayleigh il moto della canfora cessa quando lo spessore dello strato di grasso sulla superficie d'acqua raggiunge il valore di $2 \cdot 10^{-7}$ cm. In questo caso la tensione superficiale dell'acqua è ridotta del 28%. Uno strato di grasso di $1 \cdot 10^{-7}$ cm o meno non influisce, secondo Rayleigh, in nessun modo sulla tensione superficiale dell'acqua.

Plateau (1801-1883) ha notato che le oscillazioni d'un ago magnetico si smorzano rapidamente quando è sospeso in modo da muoversi su una superficie d'acqua, più lentamente quando è completamente immerso nell'acqua. Ciò può essere spiegato dal fatto che la superficie d'acqua è sempre un po' contaminata con grasso. Quando l'ago si muove sulla superficie, il grasso si concentra davanti ad esso e dietro la superficie d'acqua diventa più pura. Di conseguenza nasce una differenza di tensione superficiale che ostacola il moto dell'ago.

È possibile ridurre notevolmente l'agitazione naturale del mare versandovi sopra dell'olio. Il vento, incontrando la superficie unta, provoca uno spostamento dell'olio, che lascia dietro di se una superficie più pulita. Compare quindi una forza di tensione superficiale, diretta in senso opposto, che rallenta il movimento dell'acqua. Anche quando vi sono delle onde, uno strato d'olio crea una forza supplementare che tende a rallentare il moto dell'acqua. Infatti il moto comporta un aumento dello strato d'olio in certe zone ed una diminuzione in zone vicine. Questo crea una differenza di tensione superficiale che tende a ridurre il moto.

Sulla superficie dell'acqua contenuta in un recipiente vengono versate delle spore di licopodio. Prendiamo un bicchiere, versiamo in esso alcune gocce di etere con le quali inumidiamo il fondo e le pareti del bicchiere e gettiamo il resto dell'etere. Nel bicchiere resteranno vapori di etere più pesanti dell'aria. Rovesciamo il bicchiere sulla superficie d'acqua ricoperta con le spore di licopodio. Le spore si allontanano rapidamente dal punto in cui sono stati versati i vapori d'etere. Il fenomeno è molto efficace poiché i vapori d'etere non sono visibili e pare che l'esperimento sia eseguito con un bicchiere vuoto. Il fenomeno è dovuto al fatto che i vapori d'etere diminuiscono la tensione superficiale dell'acqua. La differenza di tensioni superficiali creatasi disperde la polvere verso gli orli del recipiente.

Una goccia d'acqua, all'estremità di un tubo di vetro, si stacca e cade se vicino ad essa si mette un flacone di etere aperto.

5. *In condizioni d'equilibrio l'energia libera di un sistema deve essere minima.* Supponiamo di avere un liquido assolutamente libero cioè non limitato da pareti e non soggetto all'azione di campi di forza esterni. Allora sotto l'azione delle forze di tensione superficiale questo liquido deve assumere la *forma di una sfera*, poiché tra tutte le forme con volume assegnato la sfera possiede la superficie minima e perciò un'energia libera superficiale minima. La forza di gravità impedisce che una goccia di liquido acquisti forma sferica. L'energia potenziale della forza di gravità è proporzionale al volume di liquido, mentre l'energia della tensione superficiale è proporzionale alla sua superficie. Pertanto l'influenza relativa della forza di gravità rispetto a quella della tensione superficiale è maggiore quanto più grande è

il volume della goccia. Le piccole gocce d'acqua, ed in particolare le gocce di mercurio sono praticamente sferiche. Ma in condizioni di imponderabilità una goccia di qualsiasi liquido, indipendentemente dalle sue dimensioni, ha forma sferica. Questo fatto è stato realmente osservato durante il volo delle navi cosmiche. Sulla terra si può escludere l'influenza della forza di gravità, versando un liquido in un recipiente contenente un altro liquido che non si mescola con il primo, ma che ha la stessa densità. Questo esperimento è stato realizzato da Plateau, utilizzando una miscela d'alcool e d'acqua in cui viene versata una grande goccia d'olio d'oliva. Poiché le densità di entrambi i liquidi sono state rese uguali, l'olio d'oliva assume la forma di una sfera. L'esperimento di Plateau può essere eseguito anche con molti altri liquidi. Si può utilizzare, ad esempio, una soluzione di sale da cucina in acqua e scegliere la concentrazione in modo che la densità sia uguale a quella d'anilina. Una goccia d'anilina nella soluzione prende la forma di una sfera. Dato che è difficile raggiungere un'uguaglianza esatta delle densità di entrambi i liquidi, per la dimostrazione del fenomeno conviene creare nella soluzione una concentrazione di sale che lentamente decresce con l'altezza. Il centro della goccia d'anilina si troverà in equilibrio ad un'altezza in cui la densità della soluzione è uguale alla densità dell'anilina.

6. Una goccia sospesa ha una forma simile a quella assunta da un sacchetto di gomma sospeso e riempito di liquido. Ma la tensione di una pellicola di gomma varia con la quantità di liquido contenuto, mentre la tensione superficiale non dipende dalle dimensioni della goccia e questo determina il *distacco delle gocce*. Le tappe successive della crescita di una goccia sono schematicamente mostrate nella fig. 115. Quando la goccia raggiunge

Fig. 115.

una certa dimensione su di essa si forma un collo (strozzatura). Se aumentano ancora le dimensioni della goccia, questa strozzatura diventa sempre più sottile. Ad un certo istante sul collo compare un'altra strozzatura ed infine la goccia si stacca. In coseguenza di ciò, quando cade una grande goccia, essa è seguita da una piccola gocciolina detta *pallina di Plateau*, il quale per primo osservò questo fenomeno. La grande goccia, durante la caduta, subisce modifiche periodiche di forma dovute alla tensione superficiale. All'inizio la goccia assume la forma di un ellissoide di rotazione allungato, poi l'ellissoide diventa una sfera, poi un ellissoide appiattito ecc.

La dimostrazione del fenomeno di formazione e distacco delle gocce è resa difficile dal fatto che il fenomeno avviene in modo molto rapido. Darling ha superato quest'ostacolo diminuendo artificialmente la forza di gravità, sfruttando lo stesso artificio usato da Plateau nel suo noto esperimento. A temperature più alte di 80° C la densità dell'anilina liquida è inferiore a quella dell'acqua, ed a temperature minori è più grande. Inoltre, l'anilina non si mescola con l'acqua. Per l'esperimento si prende un grande bicchiere di vetro di altezza di 20-25 cm e di diametro di 10-12 cm riempito di acqua distillata. Nell'acqua vengono versati 80-100 cm^3 di anilina. Il bicchiere viene messo su un bagno di sabbia riscaldata. L'anilina riscaldata viene a galla e si accumula in forma di grosse gocce (di diametro 2-3 cm) sulla superficie libera dell'acqua. Essendo la temperatura sulla superficie inferiore a 80° C, nel raffreddamento le gocce d'anilina si staccano e cadono lentamente sul fondo. Qui esse si riscaldano nuovamente e ritornano in superficie. Il processo può continuare indefinitamente, se si mantiene la necessaria differenza di temperatura tra il fondo e la superficie dell'acqua.

7. Il principio della minima energia superficiale libera, applicato alle soluzioni, conduce ad una nuova conclusione interessante. La composizione dello strato superficiale di una soluzione può sostanzialmente differire da quella della massa della soluzione, poiché sostanze pure differenti hanno tensioni superficiali σ differenti. I valori di σ e perciò anche l'energia superficiale libera dei liquidi dipendono dalle forze intermolecolari le quali a loro volta sono determinate dalla struttura delle molecole. Il minimo di energia superficiale di un liquido è assicurato non solo da una diminuzione della sua superficie, ma anche mediante l'accumulazione nello strato superficiale di molecole che contribuiscono alla diminuzione di σ. Le sostanze che si adsorbono alla superficie di separazione di una fase liquida e provocano una diminuzione dell'energia superficiale libera, sono dette sostanze *tensioattive*. La loro introduzione, persino in piccola quantità, diminuisce sostanzialmente la tensione superficiale. Le molecole di queste sostanze si accumulano nello strato superficiale e solo dopo averlo riempito in modo sufficientemente denso penetrano nella massa di liquido.

Le sostanze tensioattive sono di solito costituite da molecole di sostanze organiche a forma allungata. Esse comprendono un gruppo polare (ad esempio, $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$) al quale si unisce una parte non polare della molecola (ad esempio, una catena o un anello d'idrocarburo). Il gruppo polare possiede un grande momento di dipolo che costituisce il centro del campo di forza della molecola. Il momento di dipolo della parte non polare di una molecola è praticamente nullo. Nello strato superficiale di un liquido le molecole delle sostanze tensioattive si allineano parallelamente le une alle altre, con i gruppi polari orientati verso l'interno del liquido e le parti non polari verso l'esterno.

L'esempio più noto di sostanza tensioattiva è il sapone. La forte diminuzione della tensione superficiale di una soluzione di sapone (nonché l'aumento della sua viscosità) determina la possibilità di produrre grandi bolle di sapone, cosa che non è possibile fare con l'acqua pura. Nell'ultimo caso le molecole esterne della pellicola sono attratte così fortemente verso l'interno che la pellicola diventa troppo sottile e si distrugge immediatamente.

Esistono anche sostanze (il sale, lo zucchero) la cui introduzione

nell'acqua ne aumenta la tensione superficiale. Grazie a questa proprietà l'addizione di sale ad una soluzione di sapone provoca un'accumulazione supplementare di molecole di sapone nello strato superficiale del liquido. Questa proprietà è utilizzata per estrarre il sapone dalle sue soluzioni.

§ 107. *Termodinamica della tensione superficiale*

Per aumentare di dF la superficie di una pellicola, è necessario fornirle un lavoro σdF. La pellicola stessa fornisce in questo caso il lavoro $\delta A = -\sigma dF$. Per il primo principio della termodinamica $\delta Q = dU + \delta A$ ossia

$$\delta Q = dU - \sigma\, dF. \tag{107.1}$$

Introducendo l'entropia S, riscriviamo quest'uguaglianza nella seguente forma:

$$dU = T\, dS + \sigma\, dF. \tag{107.2}$$

L'energia libera è uguale a

$$\Psi = U - TS, \tag{107.3}$$

e quindi

$$d\Psi = -S\, dT + \sigma\, dF. \tag{107.4}$$

Se ne ricava $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_F$ e di conseguenza si ha

$$\Psi = U + T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_F. \tag{107.5}$$

Sostituiamo $\Psi = \sigma F$. La tensione superficiale dipende dalla temperatura della pellicola ma non dipende dalla sua area. Pertanto dopo la sostituzione otteniamo

$$U = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)F. \tag{107.6}$$

Se la pellicola si estende a temperatura costante, ad essa deve essere fornita una quantità di calore uguale a

$$Q = \Delta U - \sigma F = -T\frac{d\sigma}{dT}\, dF.$$

La quantità di calore fornita all'unità di superficie della pellicola, nella dilatazione isoterma, è uguale a

$$q = -T\frac{d\sigma}{dT}. \tag{107.7}$$

Questa quantità è positiva poiché, come dimostra l'esperimento, la grandezza σ diminuisce all'aumentare della temperatura. La quantità q è detta *calore di formazione dell'unità di superficie della pellicola*. (Un'altra dimostrazione della formula (107.7) viene data nel problema 1 di questo paragrafo.)

Problemi

1. Dimostrare la formula (107.7) utilizzando il metodo dei cicli di trasformazioni.

Soluzione. Sottoponiamo una pellicola di liquido ad un ciclo di Carnot infinitesimo. Portiamo in ascisse l'area F della pellicola ed in ordinate la tensione superficiale σ (fig. 116). Siccome a temperatura costante la tensione superficiale è anch'essa costante, sul nostro diagramma le isoterme saranno rappresentate da rette orizzontali. Lo stato iniziale della pellicola sia

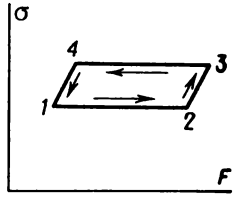

Fig. 116.

rappresentato dal punto *1*. Mettiamo la pellicola in contatto termico con un riscaldatore la cui temperatura sia uguale a quella dello stato iniziale. Estendiamo poi la pellicola in modo quasistatico fino allo stato *2*. Per farlo è necessario fornire un certo lavoro. Il lavoro della pellicola stessa è negativo ed uguale ad $A_1 = -\sigma(T_1)\Delta F$, dove ΔF è l'incremento della superficie durante l'isoterma *12*. In questa trasformazione è necessario fornire alla pellicola del calore, il cui valore è $Q_1 = q\Delta F$. Quindi allo stato *2* isoliamo la pellicola dal riscaldatore ed eseguiamo una estensione adiabatica infinitesima fino allo stato *3* in cui la pellicola prenderà la temperatura T_2 della sorgente fredda. Si suppone che le temperature T_1 e T_2 differiscono tra loro in modo infinitesimo. Quindi allo stato *3*, mettiamo la pellicola in contatto termico con la sorgente fredda e facciamola passare allo stato *4*. La superficie della pellicola diminuirà di ΔF ed essa fornirà un lavoro positivo $A_2 = \sigma(T_2)\Delta F$. Facciamo ritornare la pellicola dallo stato *4* a quello *1*. Si possono trascurare i lavori della pellicola sulle adiabatiche *23* e *41*, essendo questi lavori infinitesimi di ordine superiore. Il lavoro totale fornito dalla pellicola lungo il ciclo, è uguale a

$$A = A_1 + A_2 = [\sigma(T_2) - \sigma(T_1)]\Delta F = \frac{d\sigma}{dT}(T_2 - T_1)\Delta F.$$

Secondo il teorema di Carnot si ha

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Sostituendo in questa formula le espressioni menzionate sopra per A e Q_1, dopo le semplificazioni, otteniamo la formula (107.7).

2. Calcolare la variazione di temperatura di una pellicola dovuta ad una dilatazione adiabatica.

Risposta.
$$dT = -\frac{q}{c_F}\,dF, \tag{107.8}$$

dove c_F è il calore specifico dell'unità di superficie per F = costante, e q è determinata dalla formula (107.7). Nel caso di dilatazione adiabatica la pellicola si raffredda.

3. Una pellicola di sapone ha uno spessore $h = 10^{-3}$ mm e temperatura $T = 300$ K. Calcolare la diminuzione di temperatura di questa pellicola per una dilatazione adiabatica tale che la sua area si raddoppi. La tensione superficiale della soluzione di sapone diminuisce di 0,15 dine/cm per un aumento di temperatura di 1°.

Risposta. Ponendo $c_F = c_v h$ (c_v è il calore specifico dell'acqua), otteniamo

$$\Delta T = \frac{2T}{c_v h}\frac{d\sigma}{dT} \approx -0{,}02 \text{ K}.$$

(Il coefficiente 2 tiene conto del fatto che la pellicola è a due facce.)

4. Dimostrare che in prossimità dello zero assoluto la tensione superficiale di un liquido non dipende più dalla temperatura, cioè

$$\lim_{T\to 0}\frac{d\sigma}{dT} = 0. \tag{107.9}$$

(Questa proprietà vale solo per l'elio, l'unica sostanza che può restare liquida a queste temperature.)

Soluzione. Sostituiamo nella formula (107.7) $q = T\Delta S$, dove ΔS è l'incremento di entropia della pellicola per un aumento della superficie di una unità. Si ottiene

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\Delta S.$$

Secondo il teorema di Nernst, allo zero assoluto tutte le trasformazioni si svolgono senza variazione di entropia, cioè $\Delta S = 0$. Di qui segue la (107.9).

§ 108. *Angoli di contatto. Parete bagnata e parete asciutta*

1. Studiamo ora tre mezzi liquidi *1*, *2*, *3* (uno dei quali può essere gassoso) che confinano tra loro a due a due lungo le tre superfici che s'interseca-

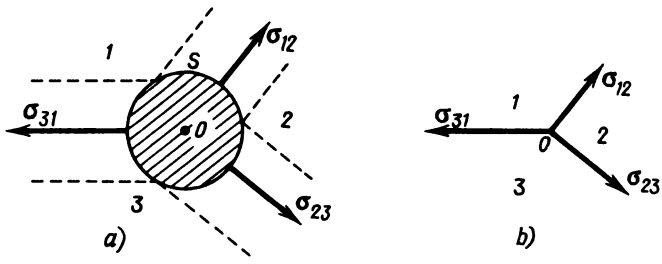

Fig. 117.

no lungo una certa linea O (nella fig. 117 è rappresentata una sezione del sistema considerato con il piano perpendicolare alla linea O; la linea O non è rappresentata e si vede solo il punto della sua intersezione con il piano della

figura). Vediamo se è possibile, ed in quali condizioni, l'equilibrio meccanico tra questi mezzi. Per rispondere a questa questione è necessario tener presente che le frontiere di separazione non sono superfici geometriche, ma strati di transizione in cui agiscono forze di tensione superficiale. Lo spessore di questi strati è dell'ordine del raggio d'azione delle forze molecolari. Prendiamo sulla linea O un segmento di lunghezza unitaria e circondiamolo con una superficie cilindrica, come mostrato nella fig. 117, *a*. Le frontiere degli strati superficiali tra i liquidi sono tratteggiate. Per ottenere l'equilibrio è necessario che tutte le forze agenti sul liquido all'interno del cilindro S siano equilibrate. Queste forze sono: forze di tensione superficiale $\boldsymbol{\sigma}_{12}$, $\boldsymbol{\sigma}_{23}$, $\boldsymbol{\sigma}_{31}$, agenti lungo le frontiere di separazione tra i liquidi, forze di pressione idrostatica che agiscono sulla superficie S e la forza di peso del liquido contenuto nel volume limitato da questa superficie. Per la legge di Archimede, la risultante delle forze di pressione idrostatica è dello stesso ordine di grandezza del peso del liquido contenuto nel cilindro S. Entrambe queste forze sono proporzionali al volume del cilindro. Come ordine di grandezza, queste forze sono uguali a $f \sim \rho\pi r^2 g$, dove ρ è la densità del liquido ed r il raggio d'azione delle forze molecolari. Ponendo $\rho \sim 1$ g/cm^3 e $r \sim 10^{-6}$ cm, otteniamo $f \sim 10^{-8}$ dine/cm, mentre la tensione superficiale σ è di decine di dine per centimetro. È quindi evidente che si possono trascurare la forza peso e la pressione idrostatica e scrivere la condizione d'equilibrio nella forma

$$\boldsymbol{\sigma}_{12} + \boldsymbol{\sigma}_{23} + \boldsymbol{\sigma}_{31} = 0. \tag{108.1}$$

In questo modo, tutto si svolge come se si trattasse dell'equilibrio di tre forze $\boldsymbol{\sigma}_{12}$, $\boldsymbol{\sigma}_{23}$, $\boldsymbol{\sigma}_{31}$, applicate allo stesso punto O (fig. 117, *b*).

Geometricamente la condizione (108.1) significa che con i segmenti di lunghezze σ_{12}, σ_{23}, σ_{31} si può costruire un triangolo. Le lunghezze dei lati del triangolo determinano univocamente il triangolo così costruito. Quindi gli angoli tra le superfici di separazione sulla linea O, all'equilibrio, sono univocamente determinati dalle tensioni superficiali σ_{12}, σ_{23}, σ_{31}. Se una di queste tensioni è più grande della somma delle altre due, è impossibile costruire il triangolo e l'equilibrio non esiste.

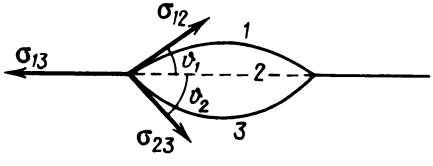

Fig. 118.

2. Come esempio di tre mezzi contigui prendiamo una goccia di liquido sulla superficie di un altro liquido. La goccia ha la forma di una lente (fig. 118). In questo caso la condizione vettoriale d'equilibrio (108.1) si decom-

pone in due equazioni scalari:

$$\begin{aligned} \sigma_{13} &= \sigma_{12} \cos \vartheta_1 + \sigma_{23} \cos \vartheta_3 , \\ \sigma_{12} \sin \vartheta_1 &= \sigma_{23} \sin \vartheta_3 . \end{aligned} \tag{108.2}$$

Da queste equazioni otteniamo

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_1 &= \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}} , \\ \cos \vartheta_3 &= \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}} . \end{aligned} \tag{108.3}$$

Queste formule determinano univocamente gli angoli ϑ_1 e ϑ_3. L'equilibrio è possibile solo se $\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23}$, come si può vedere dalla prima equazione (108.2). In questo caso la goccia ha infatti la forma di una lente. Così si comporta, ad esempio, una goccia di olio sulla superficie dell'acqua. Se invece $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, non esistono angoli ϑ_1 e ϑ_3 che verificano le condizioni (108.2). L'equilibrio è impossibile e la goccia si estende sulla superficie del liquido 3, coprendola con una pellicola sottile. A titolo d'esempio ricordiamo una pellicola di benzina o di cherosene sulla superficie dell'acqua. Queste pellicole hanno di solito colore iridescente, dovuto all'interferenza della luce. Nel caso considerato si dice che il *liquido 3 è perfettamente bagnato dal liquido 2* (o inversamente).

3. Analogamente si comporta una goccia di liquido su una superficie solida (fig. 119). La sola differenza consiste nel fatto che la superficie solida non può deformarsi. La risultante delle forze di tensione superficiale

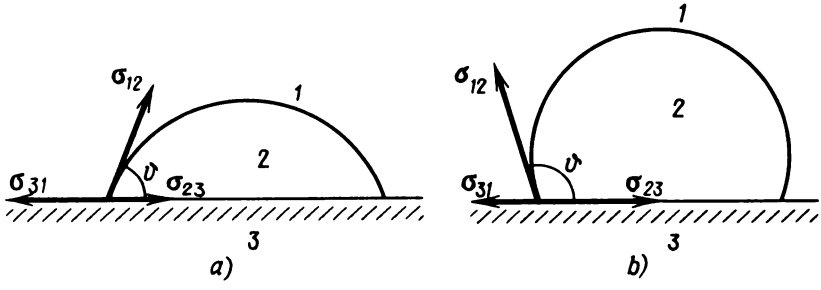

Fig. 119.

$\boldsymbol{\sigma}_{12} + \boldsymbol{\sigma}_{23} + \boldsymbol{\sigma}_{31}$ è equilibrata dalla forza di pressione normale o dalla forza di tensione sulla frontiera di separazione del liquido e del solido. Pertanto al posto della condizione (108.1) si deve esigere solo che la componente tangenziale della forza risultante $\boldsymbol{\sigma}_{12} + \boldsymbol{\sigma}_{23} + \boldsymbol{\sigma}_{31}$ sia nulla. Nel caso considerato l'angolo ϑ_3 è uguale a zero e per determinare un solo angolo $\vartheta_1 \equiv \vartheta$

è sufficiente la prima equazione (108.2) che dà

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} . \qquad (108.4)$$

L'angolo ϑ è detto *angolo di contatto* (o di raccordo) ed è di solito scelto in modo che contenga la regione occupata dal liquido 2. Se $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1$, cioè $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, la condizione (108.4) non può essere soddisfatta. La goccia del liquido 2 non è in equilibrio e si estende sulla superficie del solido coprendolo con una pellicola sottile (ad esempio, del cherosene su una superficie di latta o di vetro). In questo caso si dice che *il liquido bagna perfettamente la superficie del solido*. Nell'altro caso in cui $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1$, cioè $\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12}$, non esiste nessun angolo ϑ che verifichi la condizione (108.4). Il liquido si raccoglie in una goccia sferica leggermente appiattita a causa della forza di gravità. (Ad esempio, una goccia di mercurio su una superficie di vetro o una goccia d'acqua su paraffina.) In questo caso si dice che *il liquido non bagna assolutamente la superficie del solido*. Nella maggior parte dei casi ci si trova in una situazione intermedia: il liquido *bagna non perfettamente* $\left(\text{quando } 0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}, \text{ fig. 119,}a\right)$, o *non bagna solo parzialmente* $\left(\text{quando } \frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi, \text{ fig. 119,}b\right)$.

Il fenomeno dell'angolo di contatto si osserva in vicinanza delle pareti di recipienti riempiti di liquido (fig. 120). Il valore dell'angolo è ancora determinato dalla formula (108.4).

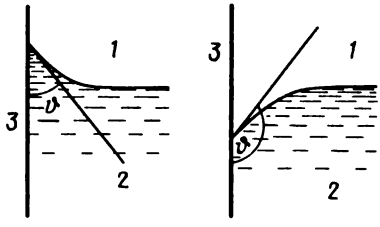

Fig. 120.

4. Molti fenomeni vengono spiegati dalla presenza di liquidi che non bagnano i solidi con cui sono in contatto. Citiamo alcuni di essi. Su una superficie d'acqua si può porre un foglio d'alluminio che non affonderà neanche se su esso mettiamo un piccolo carico. Un ago d'acciaio (ed in particolare se è ricoperto da uno strato di paraffina) non affonda se viene posto con precauzione sulla superficie dell'acqua. Prendiamo un setaccio fatto di rete metallica. Immergiamo la rete nella paraffina fusa e poi, dopo averla estratta, scuotiamola per eliminare la paraffina dai buchi. Fatto ciò poniamo sul fondo del setaccio un foglio di carta e versiamo acqua. Estraiamo con precauzione il foglio: l'acqua non passa attraverso la rete.

Prendiamo un areometro o uno strumento analogo che galleggi sulla superficie dell'acqua in posizione verticale, ed una parte emerga. Sull'estremità superiore del tubo dell'areometro fissiamo un disco fatto di rete metallica ed immergiamo tutto lo strumento nell'acqua. Lasciato libero l'areometro comincia a sollevarsi ma, quando la rete raggiunge la superficie, lo strumento s'arresta incontrando la resistenza della pellicola che copre il disco. Se incliniamo leggermente lo strumento, in modo che un orlo della rete si stacchi dall'acqua, esso alzerà sulla superficie e il disco raggiunge una posizione molto più alta della superficie dell'acqua. Questo si può ottenere, senza inclinare lo strumento, versando alcune gocce d'etere sull'acqua.

§ 109. *Differenza di pressione esistente tra un lato e l'altro di una superficie liquida curva. Formula di Laplace*

1. Se la superficie di un liquido in equilibrio è curva, allora le pressioni sui suoi due lati debbono essere differenti. Quest'effetto è dovuto alle forze di tensione superficiale. Consideriamo dapprima il caso semplice di un liquido limitato dalla superficie laterale di un cilindro circolare retto. La sezione trasversale del cilindro è rappresentata nella fig. 121. Scegliamo sulla sua superficie una zona infinitamente piccola AB che definisce un angolo al

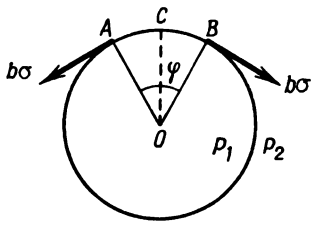

Fig. 121.

centro φ. Sui lati di questa zona agiscono le forze tangenziali $b\sigma$, dove b è la lunghezza del cilindro. La risultante di queste forze è parallela al raggio CO ed è uguale a $F = 2b\sigma \sin\frac{\varphi}{2}$, che diventa $F = b\sigma\varphi$, poiché l'angolo φ è infinitamente piccolo. Sostituendo $\varphi = \frac{a}{R}$, dove a è la lunghezza dell'arco AB e R è il raggio del cilindro, otteniamo

$$F = \frac{\sigma}{R} S. \tag{109.1}$$

Qui $S = ab$ è l'area d'una zona rettangolare infinitesima della superficie laterale del cilindro. Dividendo la forza F per l'area S, troviamo la differenza delle pressioni all'interno ed all'esterno del liquido:

$$P_2 - P_1 = \frac{\sigma}{R}.$$

2. Generalizziamo ora questa formula al caso in cui il liquido è limitato da una superficie a doppia curvatura. A questo scopo scegliamo sulla superficie del liquido quattro punti A, B, C, D che siano i vertici di un rettangolo infinitesimo (fig. 122). Facciamo passare per A e B, B e C, ecc. dei piani perpendicolari alla superficie del liquido. (Nella fig. 122 sono rappresentati solo due piani che passano per AD e BC. Essi s'intersecano lungo

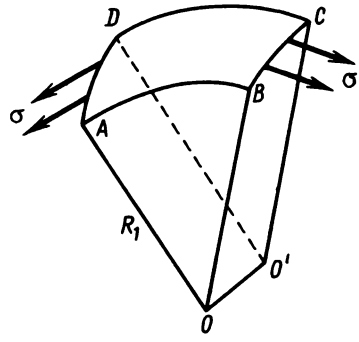

Fig. 122.

un segmento OO' infinitesimo.) In conseguenza di ciò si otterrà un rettangolo $ABCD$ curvilineo infinitamente piccolo. I suoi lati possono essere considerati come archi di circonferenze infinitesime. Sia R_1 il raggio di curvatura dell'arco AB. Il raggio di curvatura dell'arco DC differisce infinitamente poco da R_1. Sui lati opposti AD e BC agiscono forze tangenti di tensione superficiale, la cui risultante è normale alla superficie del liquido. Secondo la formula (109.1), il suo valore è $F_1 = \frac{\sigma}{R_1} S$, dove S è l'area del rettangolo $ABCD$. Ragionando nello stesso modo, arriviamo alla conclusione che la risultante delle forze tangenti di tensione superficiale, agenti sui lati opposti AB e DC, è anch'essa normale alla superficie del liquido ed è uguale a $F_2 = \frac{\sigma}{R_2} S$, dove R_2 è il raggio di curvatura dell'arco AD. (Il raggio di curvatura dell'arco BC ne differisce di una quantità infinitamente piccola.) Dunque, la risultante di tutte le forze di tensione superficiale che agiscono sui lati del rettangolo $ABCD$ è uguale a

$$F = F_1 + F_2 = \sigma S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right).$$

Dividendo per S, otteniamo la differenza di pressione cercata

$$P_2 - P_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \qquad (109.2)$$

La formula (109.2) è detta *formula di Laplace*. Le quantità R_1 e R_2 sono i raggi di curvatura di due sezioni reciprocamente perpendicolari della superficie del liquido. Il raggio di curvatura è considerato positivo se la corrispondente sezione normale è concava verso il liquido. Nel caso contrario il raggio di curvatura è considerato negativo. La quantità $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ è detta *curvatura media della superficie*. La curvatura media non dipende dalla scelta delle sezioni normali reciprocamente perpendicolari della superficie del liquido. In caso contrario ne dipenderebbe anche la differenza di pressione $P_2 - P_1$, il che non ha senso fisico. In geometria differenziale, l'indipendenza della curvatura media di una superficie qualsiasi dalla scelta delle sezioni normali è dimostrata mediante metodi puramente matematici, senza utilizzare ragionamenti fisici o altro. Questo è il contenuto del *teorema d'Eulero*.

3. Se la superficie del liquido è sferica, si ha $R_1 = R_2 = R$, e la formula (109.2) diventa

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{R}. \tag{109.3}$$

Per una bolla di sapone la differenza di pressione tra l'interno e l'esterno è due volte più grande di quella fornita dalla formula (109.3), cioè

$$P_2 - P_1 = \frac{4\sigma}{R}.$$

Ciò è dovuto al fatto che l'involucro della bolla ha due superfici, una esterna ed una interna, e si comporta quindi come una pellicola a tensione superficiale doppia.

Vediamo quindi che quanto maggiore è la curvatura della superficie della bolla, tanto più grande è la pressione interna dell'aria. La situazione è opposta se, per esempio, gonfiamo un pallone: quando aumenta il raggio della palla, aumenta anche la pressione del gas all'interno. La differenza è dovuta al fatto che la tensione superficiale della pellicola non dipende dalle sue dimensioni, mentre la tensione della camera d'aria della palla aumenta a misura del suo gonfiamento.

Consideriamo due bolle di sapone comunicanti. Queste bolle si possono ottenere mediante un tubo a tre uscite munito di valvole (fig. 123). Ogni bolla viene prodotta singolarmente, poi si chiude la valvola K_1 e si aprono le valvole K_2 e K_3. La pressione dentro la bolla minore è più grande e l'aria passa nella bolla maggiore. La bolla maggiore cresce a spese di quella minore.

4. Applichiamo la formula di Laplace per calcolare l'altezza di sollevazione di un liquido in un capillare cilindrico di raggio a (fig. 124). Trascuriamo la variazione di pressione del liquido con l'altezza se questa variazione è dell'ordine di a. In quest'approssimazione la differenza di pressione

$P_2 - P_1$ è la stessa in tutti i punti del menisco. Anche la curvatura media $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ è costante, come si può capire dalla formula di Laplace (109.2). Inoltre, per ragioni di simmetria, si ha $R_1 = R_2$, e nell'approssimazione considerata il menisco può essere considerato sferico. Il suo raggio di cur-

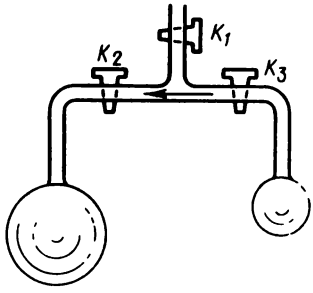

Fig. 123.

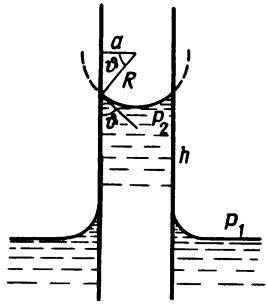

Fig. 124.

vatura è uguale a

$$R = \frac{a}{\cos \vartheta},$$

dove ϑ è l'angolo di raccordo. Nel caso considerato P_1 è la pressione atmosferica e P_2 rappresenta la pressione del liquido al livello del menisco. Queste pressioni sono collegate dalla relazione

$$P_1 - P_2 = \rho g h,$$

dove h è l'altezza di sollevazione e ρ la densità del liquido. Confrontando questa formula con la formula (109.3), otteniamo

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g a} \cos \vartheta. \qquad (109.4)$$

L'altezza di sollevazione è inversamente proporzionale al raggio del capillare. Se l'angolo ϑ è ottuso, cioè il menisco è convesso, la grandezza h è negativa, il che vuol dire che il liquido non sale lungo il capillare, ma anzi rimane ad un livello inferiore, cioè si abbassa.

Problemi

1. Una goccia d'acqua di massa $m = 0{,}1$ g è introdotta tra due lamine di vetro piane e parallele, che vengono bagnate perfettamente dall'acqua con un angolo di contatto $\vartheta = 0$. Quale è la forza d'attrazione F tra le lamine se queste ultime distano l'una dall'altra di $d = 10^{-4}$ cm? La tensione superficiale dell'acqua (a 18°) è $\sigma = 73$ dine $\cdot$ cm^{-1}.

Soluzione. La goccia prende la forma di un disco la cui superficie laterale è concava. La curvatura della sezione di questa superficie con un piano parallelo alle lamine può essere trascurata. Il raggio di curvatura della sezione normale alla precedente è uguale a $r = d/2$. La

curvatura media della superficie laterale del disco è uguale a $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{d}$. La pressione del liquido nel disco è minore di quella atmosferica di $\Delta P = 2\sigma/d$. L'area del disco è $S = m/(\rho d)$, dove ρ è la densità del liquido. Le lamine saranno attratte l'una all'altra con una forza

$$F = S\Delta P = \frac{2m\sigma}{\rho d^2} = 1{,}46 \cdot 10^9 \text{ dine} = 1{,}46 \cdot 10^4 \text{ N}.$$

2. Un grammo di mercurio è inserito tra due lamine piane e parallele di vetro. Quale forza F deve essere fornita alla lamina superiore perché il mercurio abbia la forma di una pastiglia di spessore costante e raggio $R = 5$ cm? La tensione superficiale del mercurio (a 15°) è $\sigma = 487$ dine $\cdot$ cm^{-1}, l'angolo di contatto tra il mercurio ed il vetro è $\Theta = 40°$.

Risposta. $F = \frac{2\sigma\rho \cos \Theta}{m} \pi^2 R^4 = 630$ N (m è la massa di mercurio).

3. Con quale forza F si attraggono due lamine di vetro verticali e parallele immerse parzialmente nell'acqua alla distanza $d = 0{,}1$ mm? La larghezza delle lamine è $l = 10$ cm, $\sigma = 73$ dine $\cdot$ cm^{-1}, $\vartheta = 0$. L'altezza delle lamine è tale che l'acqua sollevata non raggiunge i bordi superiori.

Risposta. $$F = \frac{2\sigma^2 l \cos^2 \vartheta}{\rho g\, d^2} \approx 10 \text{ N}.$$

4. Una lamina rettangolare infinitamente lunga viene posta sulla superficie di un liquido che la bagna, e poi viene leggermente sollevata trascinando una certa quantità di liquido (fig. 125). Trovare l'equazione della superficie laterale della colonna di liquido che si forma per azione delle forze capillari e della forza di gravità.

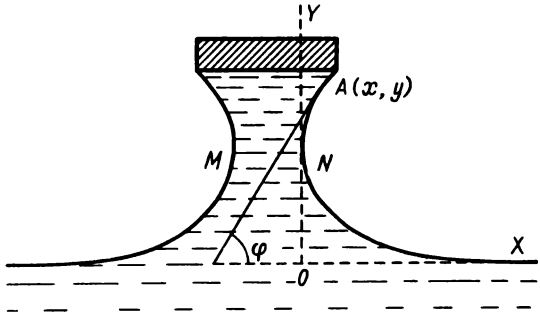

Fig. 125.

Soluzione. Prendiamo come asse X una retta perpendicolare al lato maggiore della lamina e giacente sulla superficie orizzontale del liquido, e come asse Y una retta verticale tangente alla superficie cilindrica destra del liquido. Siano x ed y le coordinate correnti di un punto che si trova sulla superficie cercata. La pressione all'interno del liquido al livello del punto A (fig. 125) è uguale a $P = P_0 - \rho g y$, dove P_0 è la pressione atmosferica. La stessa pressione può essere espressa secondo la formula di Laplace $P = P_0 - \sigma K$, dove K è la curvatura assoluta della superficie del liquido nel punto A. Quindi,

$$\rho g y = \sigma K. \tag{109.5}$$

Per definizione $K = -d\varphi/ds$, dove ds è un elemento di lunghezza dell'arco, che si considera positivo secondo la verticale ascendente. Quest'elemento è legato a dx e dy mediante le seguenti relazioni: $dx = ds \cos \varphi$; $dy = ds \sin \varphi$. Quindi,

$$K = -\frac{d\varphi}{dx} \cos \varphi = -\frac{d\varphi}{dy} \sin \varphi.$$

Sostituendo queste espressioni nella (109.5), otteniamo due equazioni

$$\rho g y \, dy + \sigma \sin \varphi \, d\varphi = 0, \tag{109.6}$$

$$\rho g y \, dx + \sigma \cos \varphi \, d\varphi = 0. \tag{109.7}$$

Integrando la (109.6) con la condizione iniziale $\varphi = \pi$ per $y = 0$, otteniamo

$$y = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \cos \frac{\varphi}{2}. \tag{109.8}$$

Sostituendo quest'espressione nella (109.7) otteniamo l'equazione

$$dx = -\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \cos \frac{\varphi}{2} d\varphi + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \frac{d\varphi}{\cos \frac{\varphi}{2}},$$

la cui integrazione con la condizione iniziale $x = 0$ per $\varphi = \pi/2$ dà

$$x = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sin \frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \ln \frac{\left(1 + \sin \frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} - 1)}{\left(1 - \sin \frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} + 1)}. \tag{109.9}$$

Le formule (109.8) e (109.9) esprimono l'equazione della superficie laterale cercata, in forma parametrica.

5. Calcolare, nel problema precedente, l'altezza massima di sollevamento di una lamina sopra il livello h del liquido e lo spessore D della colonna sollevata, nel punto di massimo restringimento MN (fig. 125), alla massima altezza di sollevamento. Calcolare anche la forza F che deve essere applicata per unità di lunghezza di lamina, per strappare quest'ultima dal liquido. Il peso per unità di lunghezza di lamina è uguale a q e la sua larghezza è a.

Soluzione. Lo spessore minimo della colonna di liquido $D = MN$ all'altezza massima possibile di sollevazione h (fig. 125) è determinata dalla condizione $\varphi = 0$ per $y = h$. Sostituendo nella formula (109.9) $x = \frac{(a - D)}{2}$, $\varphi = 0$, otteniamo

$$D = a - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} [\sqrt{2} - \ln (\sqrt{2} + 1)] = a - 1{,}066\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.10}$$

Se $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$, il valore minimo di D è uguale a zero. In questo caso il valore limite dell'angolo $\varphi = 0$ non può essere ottenuto.

Sia $a > 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. Allora l'altezza massima possibile di sollevazione è determinata dalla formula (109.6), in cui si pone $\varphi = 0$:

$$h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.11}$$

La differenza tra pressione atmosferica e idrostatica sulla lamina è diretta verso il basso ed è uguale a ρgh. Pertanto

$$F = q + \rho gha = q + 2a\sqrt{\rho g\sigma}. \tag{109.12}$$

Consideriamo ora il secondo caso: $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. In questo caso

$$h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\cos\frac{\varphi}{2}, \tag{109.13}$$

dove φ è definita dall'equazione trascendente

$$\frac{a}{2} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sin\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{\left(1 + \sin\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} - 1)}{\left(1 - \sin\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} + 1)}. \tag{109.14}$$

Calcolando F è necessario tener conto che, nel caso considerato la lamina è sottoposta ad una forza supplementare di tensione superficiale $2\sigma \sin\varphi$ diretta verso il basso. Tenendo conto di questa forza si ha

$$F = q + 2a\sqrt{\rho g\sigma}\cos\frac{\varphi}{2} + 2\sigma\sin\varphi. \tag{109.15}$$

Se $a \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$, il secondo termine di questa formula può essere trascurato. Trascurando anche il termine $a/2$ della (109.14), troviamo $\varphi = \pi/2$. Dunque, per $a \ll \sqrt{\sigma/\rho g}$ si ha

$$F = q + 2\sigma, \quad h = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}.$$

6. Una lamina rettangolare infinitamente lunga, di larghezza a viene posta sulla superficie di un liquido che non la bagna e la cui tensione superficiale è uguale a σ. La densità della lamina ρ_0 è più grande della densità ρ del liquido. Calcolare lo spessore massimo h della lamina che ne consente ancora il galleggiamento.

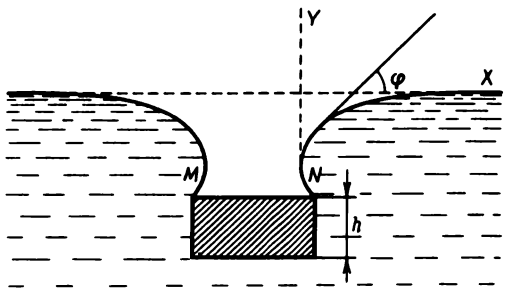

Fig. 126.

Soluzione. Prendiamo come asse Y una retta verticale tangente alla superficie laterale del liquido, e come asse X una retta orizzontale perpendicolare alla lunghezza della lamina e tan-

gente alla superficie del liquido (fig. 126). L'equazione della superficie laterale del liquido è

$$x = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \cos\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{\left(1 + \cos\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} - 1)}{\left(1 - \cos\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} + 1)}, \tag{109.16}$$

$$y = -2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\varphi}{2}. \tag{109.17}$$

La distanza minima $D = MN$ corrispondente alla profondità massima possibile d'affondamento della lamina $|y|_{max}$, è data dalla condizione $\varphi = \pi$, la quale implica

$$D = a - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\,[\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2} + 1)] = a - 1{,}066\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \tag{109.18}$$

Se $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$, si ha $D = 0$ ed il valore limite dell'angolo $\varphi = \pi$ non può essere realizzato.

Consideriamo prima il caso in cui $a > 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. La profondità massima d'affondamento della base superiore della lamina è data dalla (109.17), dove si pone $\varphi = \pi$, ed è uguale a $|y|_{max} = 2\sqrt{\sigma/\rho g}$. Inoltre, la base inferiore della lamina è soggetta alla differenza di pressione $\rho g(h + |y|_{max})$, diretta verso l'alto, che deve essere equilibrata dal peso della lamina. Lo spessore massimo della lamina, che non provoca ancora il suo affondamento, si deduce dalla condizione $\rho g(h + |y|_{max}) = \rho_0 g$, da cui

$$h = \frac{2}{\rho_0 - \rho}\sqrt{\frac{\sigma\rho}{g}}. \tag{109.19}$$

Consideriamo ora il caso in cui $a < 1{,}066\sqrt{\sigma/\rho g}$. In questo caso si ha

$$|y|_{max} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\varphi}{2}, \tag{109.20}$$

dove φ è definito dall'equazione

$$\frac{a}{2} = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \cos\frac{\varphi}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\ln\frac{\left(1 + \cos\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} - 1)}{\left(1 - \cos\frac{\varphi}{2}\right)(\sqrt{2} + 1)}. \tag{109.21}$$

Lo spessore massimo della lamina è

$$h = \frac{2}{\rho_0 - \rho}\sqrt{\frac{\sigma\rho}{g}}\sin\frac{\varphi}{2} + \frac{2\sigma\sin\varphi}{ga(\rho_0 - \rho)}. \tag{109.22}$$

Se $a \ll \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$, il primo termine del secondo membro può essere trascurato. Inoltre, come si vede dalla (109.21), si ha $\varphi = \pi/2$, e troviamo che

$$h = \frac{2\sigma}{ga(\rho_0 - \rho)} \quad \text{quindi} \quad 2\sigma = gah(\rho_0 - \rho), \tag{109.23}$$

cioè il peso della lamina è equilibrato dalla tensione superficiale e dalla spinta di Archimede.

7. Calcolare la forza F necessaria per staccare un disco circolare senza peso di raggio $r = 8$ cm, posto sulla superficie dell'acqua. La tensione superficiale dell'acqua è $\sigma = 73$ dine $\cdot$ cm^{-1}. L'acqua bagna perfettamente il disco.

Risposta. Trascurando la curvatura del cerchio che limita il disco, otteniamo:

$$F \approx 2\pi r^2 \sqrt{\rho g \sigma} \approx 1{,}1 \text{ N}.$$

8. Calcolare l'altezza h a cui sale un liquido lungo una lamina verticale infinita, bagnata dal liquido. L'angolo di contatto è uguale a ϑ.

Suggerimento. Si veda la soluzione del problema 4.

Risposta.
$$h = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}(1 - \sin\vartheta)}.$$

9. Calcolare lo spessore h di una piccola distesa di mercurio posto su un vetro piano orizzontale. Le dimensioni trasversali del mercurio sono grandi rispetto alla sua profondità. La tensione superficiale del mercurio sulla frontiera di separazione con l'aria è $\sigma = 490$ dine $\cdot$ cm^{-1}, l'angolo di contatto con vetro è $\vartheta = 140°$. La densità del mercurio è $\rho = 13{,}6$ g $\cdot$ cm^{-3}.

Risposta.
$$h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\sin\frac{\vartheta}{2} = 3{,}6 \text{ mm}.$$

10. Un ago d'acciaio coperto con un sottile strato di paraffina o di grasso può galleggiare sulla superficie dell'acqua (fig. 127). Calcolare il raggio r dell'ago, la larghezza minima

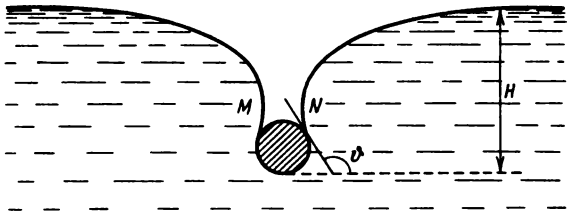

Fig. 127.

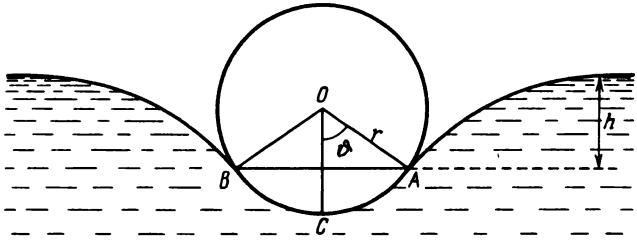

Fig. 128.

$D = MN$ tra le superfici laterali di liquido nel punto più stretto, nonché la profondità d'affondamento H per i diversi valori dell'angolo ϑ, formato dalla tangente comune alla superficie dell'ago e dell'acqua con un piano orizzontale. La densità dell'acciaio è $\rho_0 = 7{,}8$ g $\cdot$ cm^{-3}, la tensione superficiale dell'acqua $\sigma = 73$ dine $\cdot$ cm^{-1}. Calcolare il raggio massimo dell'ago

che non ne provoca ancora l'affondamento. Calcolare la profondità massima possibile di affondamento ed il corrispondente raggio dell'ago. Eseguendo i calcoli, sostituire l'ago con un cilindro infinitamente lungo.

Soluzione. Nel punto A (fig. 128) le superfici dell'acqua e dell'ago si distaccano in modo tangenziale. L'ago è sottoposto per unità di lunghezza alla forza di tensione superficiale $F_1 = 2\sigma \sin \vartheta$. Inoltre, l'ago è soggetto all'azione della forza di pressione idrostatica anch'essa diretta verso l'alto. Se la parte ACB dell'ago fosse sostituita con un liquido, la forza di pressione idrostatica sarebbe uguale a $F_2 = \rho g h \cdot AB = 2\rho g h r \sin \vartheta$, dove r è il raggio dell'ago e ρ la densità dell'acqua. Essendo la parte ACB immersa nel liquido, sull'ago agisce anche la forza di pressione idrostatica F_3 uguale al peso dell'acqua spostata, cioè $F_3 = \rho g r^2(\vartheta - \sin \vartheta \cos \vartheta)$. La somma delle tre forze F_1, F_2, F_3 deve essere uguale al peso dell'unità di lunghezza dell'ago, il che dà

$$2\sigma \sin \vartheta + 2\rho g h r \sin \vartheta + \rho g r^2(\vartheta - \sin \vartheta \cos \vartheta) = \rho_0 g \pi r^2.$$

Tra l'angolo ϑ e l'altezza h esiste la relazione $h = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \sin \frac{\vartheta}{2}$ (si veda la soluzione del problema 6), e l'equazione precedente assume la seguente forma:

$$\left[\pi\rho_0 - \rho\left(\vartheta - \frac{1}{2}\sin 2\vartheta\right)\right]r^2 - 4r\sqrt{\frac{\rho\sigma}{g}} \sin \vartheta \sin \frac{\vartheta}{2} - \frac{2\sigma \sin \vartheta}{g} = 0. \qquad (109.24)$$

Per D e H otteniamo:

$$D = 2r \sin \vartheta + 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\left(2\cos\frac{\vartheta}{2} + \ln \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{4}\right) - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}\,[\sqrt{2} - \ln(\sqrt{2} + 1)], \qquad (109.25)$$

$$H = 2r \sin^2\frac{\vartheta}{2} + 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \sin\frac{\vartheta}{2}. \qquad (109.26)$$

Dopo la sostituzione dei valori numerici abbiamo

$$\left[24{,}5 - \left(\vartheta - \frac{1}{2}\sin 2\vartheta\right)\right]r^2 - 1{,}091 \sin \vartheta \sin\frac{\vartheta}{2} \cdot r - 0{,}1488 \sin \vartheta = 0, \qquad (109.27)$$

$$D = 2r \sin \vartheta + 1{,}091 \cos\frac{\vartheta}{2} + 1{,}256 \log_{10} \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{4} - 0{,}291. \qquad (109.28)$$

(Si suppone che le lunghezze siano espresse in centimetri.) Assegnando a ϑ diversi valori, otteniamo la seguente tabella.

$\vartheta°$	r, mm	H, mm	D, mm	$\vartheta°$	r, mm	H, mm	D, mm
0	0	0	—	80	0,955	4,29	—
10	0,328	0,481	—	90	0,990	4,85	1,98
20	0,471	0,975	—	100	1,005	5,35	1,91
30	0,583	1,49	—	110	1,001	5,82	1,68
40	0,680	2,03	—	120	0,977	6,20	1,24
50	0,763	2,58	—	130	0,922	6,45	0,65
60	0,840	3,15	—	139	0,846	6,59	0,04
70	0,903	3,72	—	139°30′	0,842	6,60	0,00

Il raggio massimo r si ottiene per $\vartheta \approx 100°$ ed è uguale approssimativamente a 1 mm. Se $r > 0{,}842$ mm, esistono due posizioni di equilibrio dell'ago: una per $\vartheta \lesssim 100°$ e l'altra per $\vartheta \gtrsim 100°$. Se invece $r < 0{,}842$, esiste una sola posizione di equilibrio con $\vartheta \lesssim 60°$, poiché in questo caso per $\vartheta \gtrsim 60°$ la formula (109.28) dà per D un valore negativo. La profondità massima d'affondamento H si ottiene per $r \approx 0{,}842$ mm ed è approssimativamente uguale a 6,60 mm.

11. Due lamine verticali e parallele sono parzialmente immerse in un liquido. Dimostrare che tra esse apparirà una forza d'attrazione nel caso in cui entrambe le lamine siano bagnate o non bagnate dal liquido, ed una forza di repulsione se una lamina è bagnata dal liquido e l'altra non lo è.

Soluzione. Se le lamine sono bagnate, il liquido sale oltre al suo livello normale (fig. 129,*a*). La pressione nella parte sollevata diventa minore di quella dell'ambiente. La pressione atmosferica tende quindi ad avvicinare le lamine. Nel caso in cui le lamine non sono

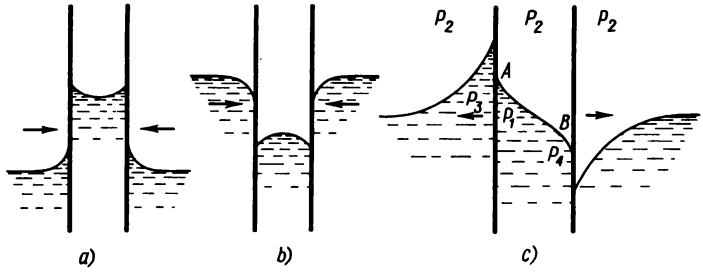

Fig. 129.

bagnate (fig. 129,*b*) la pressione del liquido all'esterno delle lamine è maggiore di quella dell'aria tra di esse. Compare quindi una differenza di pressione che tende ad avvicinare le lamine. Consideriamo ora il caso in cui la lamina di sinistra sia bagnata dal liquido e quella di destra non lo sia (fig. 129,*c*). Se le lamine sono sufficientemente vicine l'una dall'altra, la superficie del liquido tra loro non diventa orizzontale in nessun punto, ma presenta invece un punto di flesso. In conseguenza di questo fatto, il liquido tra le lamine si alzerà di meno vicino alla lamina di sinistra e si abbasserà di meno vicino alla lamina di destra in rapporto al liquido esterno. A questa circostanza si deve la comparsa della forza di repulsione tra le lamine. La pressione nel liquido tra le lamine nel punto A è uguale alla pressione P_3 del liquido esterno alla stessa altezza. La pressione dell'aria P_2 è più grande di P_1, poiché la superficie del liquido vicino alla lamina di sinistra è concava rispetto all'aria dell'ambiente. La pressione P_3 decresce con altezza, mentre P_2 resta praticamente costante. Perciò la differenza di pressione tende a spostare la lamina di sinistra verso sinistra. Nel punto B la pressione del liquido P_4 è più grande di P_2, poiché la superficie del liquido a questo punto è convessa rispetto all'aria dell'ambiente. Questo è a maggior ragione valido per i punti al di sotto di B. Di conseguenza la differenza di pressione $P_4 - P_2$ sposterà la lamina di destra verso destra. La concentrazione di bolle di aria, di foglie, di piccole schegge e di altri corpi capaci di essere bagnati e galleggianti sulla superficie delle acque stagnanti è dovuta all'azione delle forze considerate.

12. Una colonna di liquido che si trova in un tubo conico si muove verso la parte più stretta, se bagna le pareti, verso la parte più larga se non le bagna. Si chiede di spiegare questo fenomeno.

13. Se in un tubo si trovano una serie di gocce (colonnine) di un liquido, è necessaria una notevole pressione per spostarle lungo il tubo, indipendentemente dal fatto se queste gocce bagnano o non bagnano le pareti. La resistenza allo spostamento di gocce che bagnano le pareti aumenta ancora se il tubo si restringe e si allarga alternativamente. In questo caso le gocce s'accumulano nelle parti strette del tubo. Si chiede di spiegare il fenomeno.

14. Determinare la forma di una pellicola di acqua saponata i cui bordi sono agganciati a due anelli identici di raggio R posti a distanza $2h$ l'uno dall'altro. I centri degli anelli si trovano su una retta comune perpendicolare ai loro piani. I piani degli anelli non sono ricoperti da pellicole.

Soluzione. Per ragioni di simmetria la pellicola è una superficie di rotazione attorno alla retta sulla quale si trovano i centri degli anelli. Tagliamo la superficie della pellicola con un piano arbitrario passante per quest'asse e prendiamolo come piano coordinato XY (fig. 130).

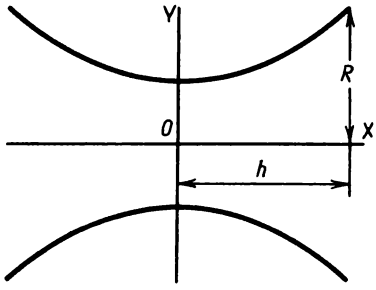

Fig. 130.

Essendo uguali le pressioni da entrambi i lati della pellicola, la sua curvatura totale $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ deve essere uguale a zero. Il raggio di curvatura R_1 della sezione normale di pellicola, che si trova nel piano XY, è dato dalla formula $\frac{1}{R_1} = -\frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}$ (una quantità negativa). Il raggio di curvatura della sezione normale alla precedente è facile da determinare mediante il teorema di Meusnier, noto dalla geometria differenziale, secondo il quale $y = R_2 \cos \alpha$, dove α è l'angolo tra il piano della sezione normale ed il piano coordinato YZ. Sostituendo il valore di $\cos \alpha$, otteniamo $R_2 = y\sqrt{1 + y'^2}$ (una quantità positiva). Dunque, l'equazione differenziale che definisce la forma della sezione assiale della pellicola, assume la forma

$$\frac{y''}{1 + y'^2} - \frac{1}{y} = 0. \tag{109.29}$$

Introduciamo la sostituzione $y' = \operatorname{sh} \Theta$. Si ha allora $1 + y'^2 = \operatorname{ch}^2 \Theta$, $y = \operatorname{ch} \Theta \Big/ \frac{d\Theta}{dx}$. Derivando l'ultima espressione e tenendo conto che $y' = \operatorname{sh} \Theta$, otteniamo $d^2\Theta/dx^2 = 0$, da cui $\Theta = ax + b$, dove a e b sono costanti che si determinano a partire dalle condizioni ai limiti: $y = R$ per $x = \pm h$. È evidente che $b = 0$ poiché per ragioni di simmetria, y deve essere una funzione pari di x. Si ottiene in definitiva

$$y = \frac{1}{a} \operatorname{ch} ax = \frac{1}{2a}(e^{ax} + e^{-ax}), \tag{109.30}$$

dove la costante a è determinata dall'equazione

$$aR = \operatorname{ch} ah. \tag{109.31}$$

La superficie della pellicola è descritta dalla rotazione della curva (109.30) attorno all'asse X. Essa si chiama *catenoide*. Si raccomanda di studiare e risolvere l'equazione (109.31) graficamente. Applicando questo metodo è facile dimostrare che quest'equazione ha soluzione solo

per $\frac{R}{h} > 1{,}51$. Quindi, una pellicola può formarsi tra gli anelli solo a condizione che la distanza $2h$ tra loro non superi $\frac{2}{1{,}51} R = 1{,}33R$.

15. Tra due anelli dello stesso raggio si forma una pellicola di acqua saponata cilindrica, ed inoltre le basi degli anelli sono anch'esse coperte da una pellicola, che ha, come è facile dimostrare, una forma sferica. Calcolare il rapporto tra i raggi delle parti cilindrica e sferica delle pellicole.

Risposta. Il raggio della pellicola cilindrica r è due volte più piccolo di quello R delle parti sferiche della pellicola.

16. Risolvere il problema 14 supponendo che la pellicola di sapone copra non solo la superficie laterale ma anche i piani degli anelli.

Soluzione. La forma della superficie laterale della pellicola è determinata partendo dalla esigenza che la sua curvatura completa $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ sia costante. (A differenza del problema 14 questa costante in generale è differente da zero.) Otteniamo quindi la seguente equazione differenziale:

$$\frac{1}{y\sqrt{1 + y'^2}} - \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} = \text{costante} \equiv 2K. \tag{109.32}$$

(Le notazioni sono le stesse del problema 14.) Introducendo di nuovo la sostituzione $y = \operatorname{sh} \Theta$, otteniamo

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{1}{\operatorname{ch} \Theta} y\right) = 2Ky, \tag{109.33}$$

da cui

$$\frac{1}{\operatorname{ch} \Theta} = Ky + \frac{A}{y}, \tag{109.34}$$

dove A è la costante d'integrazione. Determinando di qui $\operatorname{sh} \Theta$ con l'aiuto della formula $\operatorname{sh}^2 \Theta = \operatorname{ch}^2 \Theta - 1$ e ricordando che $y = \operatorname{sh} \Theta$, troviamo

$$x = \int \frac{Ky^2 + A}{\sqrt{y^2 - (Ky^2 + A)^2}}\, dy + B, \tag{109.35}$$

dove B è la seconda costante d'integrazione. Le costanti d'integrazione A e B sono determinate a partire dalle condizioni al contorno: $y = R$ per $x = \pm h$. Il problema viene risolto mediante la formula (109.35) insieme con queste condizioni.

Se $A = 0$, l'integrazione nella (109.35) viene eseguita in modo elementare e dà

$$(x - a)^2 + y^2 = \frac{1}{K^2},$$

dove a è la costante d'integrazione. Per $a = 0$ si ottiene una circonferenza di raggio $R = 1/K$ con centro nell'origine delle coordinate. Questa soluzione corrisponde al caso in cui il raggio degli anelli diventa nullo. Per $a = +1/K$ si ottiene una circonferenza di centro $x = +1/K$ e per $a = -1/K$ una circonferenza di centro $x = -1/K$. Entrambe le circonferenze hanno lo stesso raggio $R = 1/K$ ed hanno un punto di contatto all'origine delle coordinate. Queste soluzioni corrispondono anche al caso in cui la distanza tra gli anelli è uguale al doppio del loro raggio.

17. Nel problema 15 la pressione dell'aria all'interno della bolla di sapone è leggermente diversa dalla pressione ambiente il che implica una curvatura delle generatrici della superficie

cilindrica. Dimostrare che se la curvatura è piccola, la generatrice assumerà la forma di una sinusoide, il cui periodo sarà uguale alla lunghezza $2\pi r$ della circonferenza di base di una pellicola cilindrica non perturbata. Utilizzando questo risultato, dimostrare che, aumentando la pressione dell'aria all'interno della bolla di sapone, se la sua lunghezza è minore di πr, la superficie della bolla diventerà convessa verso l'esterno, e diminuendo la pressione diventerà concava verso l'interno. Se invece la lunghezza della bolla è maggiore di πr, ma minore di $2\pi r$, l'aumento della pressione interna farà diventare la superficie della pellicola concava, mentre la sua diminuzione la farà diventare convessa.

Soluzione. Trascuriamo il quadrato della derivata prima y' dell'equazione (109.32). Allora la curvatura $2K$ della superficie laterale della pellicola è data da

$$2K = \frac{1}{y} - y''.$$

Poniamo $y = r + \eta$, dove $\eta \ll r$. Trascurando il quadrato di η, possiamo scrivere $\frac{1}{y} = \frac{1}{r} - \frac{\eta}{r^2}$, da cui

$$2K = \frac{1}{r} - \eta'' - \frac{\eta}{r^2}. \tag{109.36}$$

Essendo costante la curvatura $2K$, l'integrazione di quest'equazione dà

$$\eta = A \cos\frac{x}{r} + B \sin\frac{x}{r} + C$$

dove A e B sono le costanti d'integrazione e la costante C è uguale a $r - 2Kr^2$. La costante B è uguale a zero, poiché la funzione $\eta(x)$ deve essere pari. Per $x = \pm h$ deve essere $\eta = 0$, cioè $A \cos\frac{h}{r} + C = 0$. Si ha quindi

$$\eta = A\left(\cos\frac{x}{r} - \cos\frac{h}{r}\right).$$

Dunque la generatrice del cilindro assume la forma di una sinusoide. Per la curvatura della superficie laterale, otteniamo dalla (109.36)

$$2K = \frac{1}{r} + \frac{A}{r^2}\cos\frac{h}{r}.$$

Aumentando la pressione all'interno della bolla, la curvatura $2K$ deve crescere. Se $\frac{h}{r} < \frac{\pi}{2}$, cioè la lunghezza della bolla $2h$ è minore di πr, si ha $\cos\frac{h}{r} > 0$, e pertanto la costante A deve essere positiva. Quindi, se la pressione all'interno della bolla di sapone aumenta, la sua superficie laterale diventa convessa verso l'esterno. Se, invece, $\frac{h}{r} > \frac{\pi}{2}$, cioè la lunghezza della bolla $2h$ è maggiore di πr, si ha $\cos\frac{h}{r} < 0$. In questo caso la costante A è negativa e per un aumento della pressione la superficie laterale della bolla diventerà concava.

18. Un getto di liquido esce attraverso un tubo fissato al fondo di un recipiente (fig. 131). La sezione trasversale del tubo ha la forma di un'ellisse allungata nella direzione orizzontale. Il getto assume la forma di una catena i cui anelli sono alternativamente o allungati, o schiacciati nella direzione orizzontale. Spiegate il fenomeno. Utilizzando considerazioni dimensio-

nali determinare la dipendenza della lunghezza l di un anello, nella parte iniziale del getto, dalla densità del liquido ρ, dalla tensione superficiale σ, dalla distanza h tra la base del tubo ed il livello del liquido, nonché dall'accelerazione di gravità g, se la sezione trasversale del tubo resta costante. L'osservazione di questo fenomeno costituisce la base del metodo di Rayleigh per

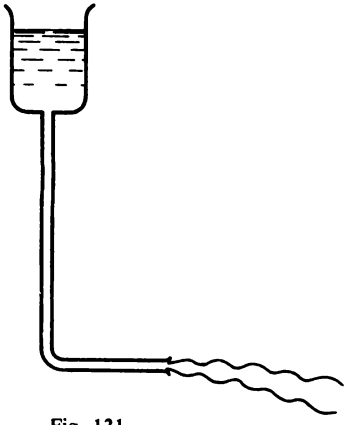

Fig. 131.

la misura della tensione superficiale dei liquidi.

Risposta. $l \sim \sqrt{\dfrac{\rho g h}{\sigma}}$.

19. Una bolla di sapone viene soffiata per mezzo di un tubo cilindrico di raggio interno $r = 1$ mm e di lunghezza $l = 10$ cm. Nell'istante in cui il raggio della bolla assume il valore $R_0 = 10$ cm, cessa il soffio e l'aria comincia ad uscire dalla bolla attraverso il tubo. Dire il tempo che impiega, a partire da quest'istante, la bolla per sparire. La tensione superficiale della soluzione di sapone è $\sigma = 50$ dine/cm^{-1}, il coefficiente di viscosità dell'aria è $\eta = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ g $\cdot$ (s$^{-1} \cdot$ cm^{-1}). Si può trascurare la variazione della densità d'aria durante questo processo.

Risposta. Il tempo t è legato al raggio della bolla mediante la relazione $t = \dfrac{2\eta l}{\sigma r^4}(R_0^4 - R^4)$. La bolla sparirà dopo $t = \dfrac{2\eta l}{\sigma r^4} R_0^4 = 7{,}2 \cdot 10^3$s $= 2$ ore.

20. Quale deve essere la quantità ΔT di cui la temperatura dell'aria all'interno di una bolla di sapone deve superare la temperatura dell'aria ambiente per far sollevare la bolla? Il raggio della bolla è uguale a r, la tensione superficiale della pellicola è σ. La massa della pellicola può essere trascurata. Tener conto del fatto che la pressione dell'aria all'interno della bolla differisce poco dalla pressione atmosferica P.

Risposta. $\Delta T > \dfrac{4\sigma T}{Pr}$.

21. Per far abbassare il mercurio in un termometro ad uso medico, è necessaria un'accelerazione uguale ad $a \sim 10g$. Valutare il diametro della strozzatura nel capillare del termometro. Il coefficiente di tensione superficiale del mercurio è $\sigma = 490$ dine/cm, la lunghezza della colonna di mercurio che sta al di sopra della strozzatura $h \sim 5$ cm, la densità di mercurio $\rho = 13{,}6$ g/cm^3.

Risposta. $r = \dfrac{2\sigma}{a\rho h} \approx \dfrac{\sigma}{5\rho g h} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm.

22. Qual'è la differenza tra C_p ed il calore specifico molare C di un gas perfetto, quando quest'ultimo è riscaldato all'interno di una bolla di sapone di raggio $r = 1$ cm? La tensione superficiale della soluzione di sapone è $\sigma = 50$ dine/cm. Trascurare la dipendenza di σ dalla temperatura. La pressione all'esterno della bolla è uguale a $P_0 = 1$ atm.

Risposta. $C - C_p = \dfrac{4\sigma R}{3P_0 r} = \dfrac{2}{3} R \cdot 10^{-4} = 1{,}33 \cdot 10^{-4}\,\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$.

§ 110. *Onde di gravità di piccola ampiezza soggette alle forze capillari*

1. *Si dicono onde di gravità, soggette alle forze capillari, le onde che si propagano sulla superficie di un liquido sotto l'azione delle forze di tensione superficiale e di gravità.*

Per una buona comprensione di questo paragrafo è necessaria la conoscenza di alcune nozioni concernenti le onde, nozioni che saranno più dettagliatamente esposte nel terzo volume di questo corso. Il lettore che non conosce queste nozioni, può saltare questo paragrafo, il che non nuocerà alla comprensione dell'ulteriore esposizione. Ci limitiamo a considerare *onde di piccola ampiezza* (così vengono chiamate le onde la cui ampiezza è piccola rispetto alla lunghezza d'onda). Supporremo anche che il liquido sia *profondo*, cioè la profondità del liquido è grande rispetto alla lunghezza d'onda.

Calcoliamo la velocità di propagazione delle onde di gravità soggette alle forze capillari. Il calcolo è molto semplice se utilizziamo il seguente risultato, dedotto dalle equazioni dell'idrodinamica di un fluido incomprimibile. *In un'onda sinusoidale piana progressiva di piccola ampiezza ogni particella di liquido si muove lungo una circonferenza situata in un piano verticale passante per la direzione di propagazione dell'onda.* Il raggio r di questo cerchio è piccolo rispetto alla lunghezza d'onda λ, e decresce esponenzialmente allontanandosi dalla superficie del liquido. Ma la conoscenza della legge di diminuzione non è necessaria per gli ulteriori ragionamenti. È essenziale solo il fatto che sulla superficie del liquido l'ampiezza delle oscillazioni sia massima e che si annulli a grande distanza dalla superficie (a distanze $\gg \lambda$).

Se i punti della superficie di un liquido che si trovano su una retta eseguono un moto oscillatorio armonico, lungo la superficie del liquido, perpendicolarmente alla retta, si propagherà un'onda di gravità, soggetta a forze capillari, la cui velocità di propagazione è c. In un sistema di riferimento immobile, come è stato detto, ogni particella di liquido si muove lungo una circonferenza. Consideriamo questo fenomeno in un sistema di riferimento che si muove uniformemente a velocità c. In questo sistema le onde sono immobili. Il moto di una particella si compone di un moto di traslazione uniforme a velocità c e di una rotazione uniforme lungo una cir-

conferenza di raggio r. Supponendo il raggio r piccolo rispetto alla lunghezza d'onda λ, si possono trascurare le oscillazioni orizzontali della particella. Se orientiamo l'asse X lungo la superficie non perturbata del liquido nella direzione di propagazione dell'onda e l'asse Z secondo la verticale discendente, nell'approssimazione utilizzata il moto delle particelle sulla superficie del liquido sarà espressa dalle seguenti equazioni:

$$x = ct, \qquad z = r \sin \frac{2\pi ct}{\lambda}. \tag{110.1}$$

La forma della traiettoria si troverà da queste equazioni per eliminazione del tempo t, il che ci dà

$$z = r \sin \frac{2\pi x}{\lambda}. \tag{110.2}$$

Questa è una sinusoide. Le particelle che non si trovano sulla superficie, ma dentro al liquido, si muovono anch'esse lungo sinusoidi, però per loro il raggio r è più piccolo: esso decresce all'aumentare della profondità.

2. Nella fig. 132 la sinusoide superiore ABC rappresenta la traiettoria di una particella sulla superficie di un liquido, ed $A'B'C'$ la traiettoria di una

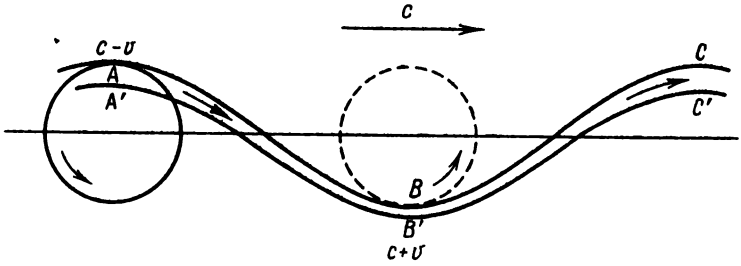

Fig. 132.

particella infinitamente vicina alla prima, ma interna al liquido. Nel sistema di riferimento considerato il flusso del liquido è stazionario e lo spazio compreso tra le superfici ABC ed $A'B'C'$ rappresenta un tubo di flusso, al quale possiamo applicare l'equazione di Bernoulli. Se v è la velocità di moto del liquido lungo la circonferenza, nel punto A, dove i moti di traslazione e di rotazione sono contrari, la velocità totale del liquido sarà uguale a $c - v$, e nel punto B, dove questi moti si sommano, a $c + v$. La differenza tra le altezze dei punti A e B è uguale ad $h = 2r$. Perciò secondo l'equazione di Bernoulli si ha

$$P_A + \frac{\rho}{2}(c - v)^2 + 2\rho g r = P_B + \frac{\rho}{2}(c + v)^2,$$

da cui

$$2\rho c v = 2\rho g r + (P_A - P_B). \tag{110.3}$$

È evidente che

$$v = \frac{2\pi r}{T} = \frac{2\pi rc}{\lambda} . \tag{110.4}$$

Le pressioni del liquido nei punti A e B, secondo la formula di Laplace, sono rispettivamente uguali a

$$P_A = P_0 + \sigma K, \qquad P_B = P_0 - \sigma K, \tag{110.5}$$

dove K è il valore assoluto della curvatura della sinusoide nei punti A e B. Essendo in questi punti nulla la derivata prima dz/dx, per la curvatura K otteniamo dalla (110.2)

$$K = \left| \frac{d^2z}{dx^2} \right| = \frac{4\pi^2 r}{\lambda^2} . \tag{110.6}$$

Dalla (110.3), tenendo conto delle (110.4), (110.5) e (110.6), otteniamo la formula per la velocità di propagazione delle onde di gravità soggette alle forze capillari:

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}} . \tag{110.7}$$

Osserviamo che, nella teoria delle onde, la grandezza c è detta *velocità di fase*, cioè la velocità di propagazione della fase dell'onda. Questa velocità dipende dalla lunghezza d'onda, il che significa che *le onde di gravità soggette alle forze capillari sono soggette a dispersione.*

3. Per le onde lunghe, se $\frac{g\lambda}{2\pi} \gg \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}$, cioè $\lambda \gg 2\pi\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$, la tensione superficiale non ha alcun'importanza, e la formula (110.7) diventa

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}} . \tag{110.8}$$

In questo caso le onde sono dette *gravitazionali.*

Nell'altro caso limite quando $\lambda \ll 2\pi\sqrt{\sigma/\rho g}$, la forza di gravità non è più essenziale e le onde sono dette onde *capillari.* Per la loro velocità di propagazione otteniamo

$$c = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}} . \tag{110.9}$$

L'osservazione delle onde capillari costituisce un comodo metodo di misura della tensione superficiale dei liquidi. Sulla superficie di un liquido sono eccitate onde capillari circolari mediante un'asta immersa nel liquido. Vengono misurate l'ampiezza d'oscillazioni $\nu = c/\lambda$ e la lunghezza d'onda λ. La tensione superficiale è calcolata per mezzo della seguente formula:

$$\sigma = \frac{\rho\lambda^3\nu^2}{2\pi} . \tag{110.10}$$

4. Come complemento al presente paragrafo dimostriamo i corollari delle equazioni dell'idrodinamica su cui abbiamo basato i nostri ragionamenti. Ci siamo basati in primo luogò sulla condizione di conservazione della massa del liquido. Se il liquido è incomprimibile, questa condizione nel nostro caso si scrive come segue:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{110.11}$$

(equazione di continuità). Abbiamo anche utilizzato l'equazione di Eulero per le piccole oscillazioni del liquido

$$\rho \frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} = -\operatorname{grad} P. \tag{110.12}$$

In queste equazioni la velocità $\boldsymbol{v}$ è considerata come funzione del tempo e delle coordinate del punto dello spazio al quale è riferita questa velocità. Nell'equazione di Eulero esatta nel primo membro della (110.12) dovrebbe figurare l'accelerazione $d\boldsymbol{v}/dt$ delle particelle e non la derivata parziale $\partial\boldsymbol{v}/\partial t$. Questa derivata parziale mostra solo come varia nel tempo la velocità di diverse particelle che passano per lo stesso punto dello spazio. Per calcolare l'accelerazione sarebbe necessario misurare le velocità della stessa particella in diversi istanti (in cui la particella occupa diverse posizioni nello spazio). Ma per le piccole oscillazioni questa differenza può essere trascurata e si può scrivere l'equazione di Eulero nella forma semplificata (110.12). Scrivendola in termini delle coordinate, otteniamo

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x}, \quad \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial z}.$$

Derivando la prima equazione rispetto a z e la seconda rispetto a x, eliminiamo P:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x}\right) = 0. \tag{110.13}$$

Supponiamo ora che nel liquido si propaghi un'onda sinusoidale

$$v_x = v_{0x}(z) \cos(\omega t - kx),$$
$$v_z = v_{0z}(z) \sin(\omega t - kx + \delta),$$

dove ω, k, δ sono costanti. Derivando e sostituendo le espressioni ottenute nell'equazione (110.11), otteniamo

$$kv_{0x}(z) \sin(\omega t - kx) + \frac{dv_{0z}}{dz} \sin(\omega t - kx + \delta) = 0.$$

Questa relazione deve essere verificata in ogni istante il che è possibile solo per $\delta = 0$ e

$$kv_{0x}(z) + \frac{dv_{0z}}{dz} = 0.$$

(L'altra possibilità, $\delta = \pi$, può essere trascurata poiché essa si riduce alla precedente cambiando il segno di v_{0z}.) Analogamente dall'equazione (110.13) otteniamo

$$kv_{0z}(z) + \frac{dv_{0x}}{dz} = 0.$$

Confrontando queste due equazioni, troviamo

$$v_{0x}dv_{0x} = v_{0z}dv_{0z}.$$

Ne segue che $v_{0x}^2 = v_{0z}^2 +$ costante. La costane d'integrazione è qui nulla, poiché sul fondo di un recipiente, contenente un liquido, la velocità s'annulla. Dunque, $v_{0x} = v_{0z} \equiv C(z)$ e pertanto

$$v_x = C(z)\cos(\omega t - kx), \qquad v_z = C(z)\sin(\omega t - kx).$$

Integrando rispetto al tempo, troviamo

$$x - x_0 = \frac{C(z)}{\omega}\sin(\omega t - kx), \qquad z - z_0 = -\frac{C(z)}{\omega}\cos(\omega t - kx).$$

Di qui si vede che la traiettoria delle particelle è una circonferenza di raggio $r = \dfrac{C(z)}{\omega}$.

X. EQUILIBRIO E TRASFORMAZIONI DI FASE

§ 111. *Fasi e trasformazioni di fase*

1. *Si dice fase una parte macroscopica di sostanza fisicamente omogenea che, essendo separata da altre parti del sistema da frontiere di separazione, può essere estratta dal sistema mediante un metodo meccanico.*

Supponiamo, ad esempio, che un recipiente chiuso contenga una massa d'acqua sopra la quale si trova una miscela d'aria e vapore acqueo. Questo sistema è *bifase*. Esso è costituito da due fasi: fase *liquida* (acqua) e *gassosa* (miscela d'aria e vapore acqueo). Se non vi fosse aria, il sistema sarebbe ancora costituito da due fasi: fase liquida (acqua) e gassosa (vapore acqueo). Introduciamo nell'acqua dei pezzetti di ghiaccio, ed il sistema diventa *trifase* e sarà composto da una fase *solida* (ghiaccio), una *liquida* (acqua) ed una *gassosa* (miscela d'aria e vapore acqueo). Aggiungiamo all'acqua una certa quantità d'alcool. Il numero delle fasi non varia poiché acqua ed alcool sono sostanze miscibili, cioè formano un liquido fisicamente omogeneo. Ma, se all'acqua viene aggiunto mercurio, quest'ultimo non si mescola con l'acqua, e si ottiene un sistema *a due fasi liquide*: mercurio ed acqua. La fase gassosa resta ancora una sola: essa è composta da una miscela di aria, vapore acqueo e vapori di mercurio. Gettando nell'acqua dei pezzetti di sale da cucina, otteniamo un sistema *a due fasi solide*: ghiaccio e sale da cucina. Per conoscere quante fasi sono presenti, non importa se una fase sia un corpo unico o sia composta di parti separate l'una dall'altra. Ad esempio, le goccioline di nebbia nell'aria formano insieme con essa un sistema bifase composto di una fase liquida (acqua) e di quella gassosa (miscela d'aria con i vapori d'acqua). *Un sistema può contenere più fasi solide o liquide, ma non può contenere più di una fase gassosa, poiché tutti i gas si mescolano tra loro.*

2. La più importante questione nella teoria delle fasi è chiarire in quali condizioni un sistema composto di due o di più fasi, può essere detto in condizioni d'*equilibrio*. Questo stato d'equilibrio include l'*equilibrio meccanico* e l'*equilibrio termico*. Per l'equilibrio termico è necessario che tutte le fasi del sistema si trovino alla stessa temperatura. La condizione necessaria per l'equilibrio meccanico è l'uguaglianza delle pressioni da entrambe le

parti delle frontiere di separazione di fasi adiacenti. Questa ultima condizione è però rigorosamente valida solo nel caso di frontiere di separazione piane. Nel caso di frontiere curve essa è violata dall'azione delle forze di tensione superficiale. Ad esempio, sulla superficie di separazione di un liquido e del suo vapore, in condizioni d'equilibrio, esiste una differenza di pressione $P_2 - P_1 = \sigma K$, dove $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ è la curvatura media di questa superficie (si veda il § 109). Trascureremo dapprima la curvatura delle superficie di separazione delle fasi, supponendole o piane, o di piccola curvatura. Terremo conto della curvatura in seguito.

L'uguaglianza delle pressioni e delle temperature non significa ancora che il sistema si trovi in equilibrio, poiché fasi adiacenti possono trasformarsi le une nelle altre. Queste trasformazioni sono dette *trasformazioni di fase*, durante le quali certe fasi crescono, altre diminuiscono e possono persino sparire completamente. Lo stato d'equilibrio è caratterizzato dal fatto che le masse di tutte le fasi del sistema restano costanti. Quindi, deve essere verificata ancora una condizione: *l'assenza di trasformazioni mutue tra le fasi presenti*. Questa è la condizione essenziale nella teoria dell'equilibrio delle fasi e delle trasformazioni di fase.

3. Come esempi di trasformazioni di fase si possono citare i cambiamenti di *stato d'aggregazione delle sostanze*. Lo stato d'aggregazione può essere solido, liquido e gassoso. Gli stati solido e liquido sono detti *stati condensati*. Con *evaporazione* di una sostanza si vuole indicare in generale il passaggio dallo stato condensato a quello gassoso, mentre il passaggio inverso è detto *condensazione*. In un senso stretto l'evaporazione è il passaggio dallo stato liquido a quello gassoso. Il passaggio dallo stato solido direttamente a quello gassoso è detto *sublimazione*. Il passaggio dallo stato solido a quello liquido si chiama *fusione*, mentre il passaggio inverso dallo stato liquido a quello solido è detto *solidificazione* o *cristallizzazione*.

Un esempio ben noto di sublimazione è la trasformazione del ghiaccio in vapore (durante il gelo il bucato umido diventa secco). Citiamo un altro esempio. Mettiamo alcuni cristalli di iodio in un matraccio di vetro e riscaldiamoli su un becco di Bunsen. La fusione non si osserva, ma all'interno del matraccio appariranno vapori violetti di iodio prodotti dalla sua sublimazione. Nel raffreddamento i vapori di iodio, a contatto con le pareti fredde del matraccio, cristallizzano e condensano sulle pareti in forma di piccoli cristalli.

Lo stato solido delle sostanze può realizzarsi in differenti *forme cristalline*. Questo è il fenomeno detto *polimorfismo*. Ad esempio, il carbone solido può esistere sotto forma di grafite o di diamante, che differiscono tra loro per la struttura cristallina. Esistono alcune varietà di ghiaccio, cioè acqua solidificata. Il ferro solido può esistere in quattro modificazioni differenti (α-, β-, γ- e δ-ferro). Alcuni liquidi possono esistere sotto forma di molte varietà (cristalli liquidi, elio liquido I e II). Variando la pressione e la

temperatura, le varietà allotropiche si trasformano le une nelle altre. Queste trasformazioni sono anch'esse trasformazioni di fase. La trasformazione di una varietà cristallina in un'altra si chiama *trasformazione polimorfica*.

Diamo alcuni esempi di trasformazioni polimorfiche. Prendiamo una provetta contenente ioduro di mercurio (HgI_2). A temperatura ambiente si presenta come polvere rossa. Riscaldando fino a 126°C essa si trasforma in cristalli gialli e nel raffreddamento ha luogo la trasformazione inversa. A 253°C la modificazione gialla fonde trasformandosi in un liquido bruno-rossastro.

Un altro esempio è la trasformazione di α-ferro in γ-ferro. Si prende un filo di ferro lungo e teso orizzontalmente, con un'estremità fissa mentre l'altra viene fatta passare su una puleggia fissa. All'estremità libera è agganciato un peso per tenere il filo ben teso. Un indice fissato alla puleggia permette di osservare l'allungamento o un accorciamento del filo di ferro. Il filo di ferro è riscaldato mediante una corrente elettrica fino al color rosso. Ad una certa temperatura ha luogo la trasformazione di α-ferro in γ-ferro, ma è difficile notare questa trasformazione. È più facile osservare la trasformazione inversa. Il filo di ferro riscaldato si raffredda e s'accorcia, ma ad un certo istante s'allunga bruscamente. In quest'istante il γ-ferro si trasforma nuovamente in α-ferro, ed inoltre il filo di ferro aumenta notevolmente la sua brillanza, il che è dovuto alla liberazione del calore che accompagna la trasformazione.

4. Consideriamo un altro esempio semplice di trasformazione di fase: l'evaporazione e la condensazione. Quest'esempio permette di chiarire meglio il significato dell'equilibrio tra le fasi. Supponiamo che in un recipiente chiuso sia contenuta una massa di liquido sopra il quale si trovi il suo vapore. Il volume del recipiente resta costante ed anche la temperatura è mantenuta costante. Le molecole della sostanza sono sempre in movimento ed attraversano continuamente la frontiera di separazione tra liquido e vapore. Ha luogo uno scambio continuo di molecole tra queste due fasi. Se dal liquido al vapore passano più molecole che dal vapore al liquido, la quantità di liquido diminuisce, cioè avviene una trasformazione di evaporazione. Si dice allora che il vapore sopra il liquido *non è saturo* o anche che è *surriscaldato*. Se, invece, il numero di molecole che passano dal vapore al liquido è superiore al numero di molecole che vanno nella direzione inversa, il vapore condensa in liquido. In questo caso il vapore viene detto *soprasaturo*. Ed infine, se il numero di molecole che passano dal liquido al vapore è uguale al numero di molecole che passano nello stesso tempo dal vapore al liquido, si ha uno stato d'*equilibrio dinamico* o *statistico*, in cui la quantità di sostanza in ogni fase resta in media costante. Questo è appunto lo stato d'equilibrio di fase. In generale, l'*equilibrio tra due fasi qualsiasi 1 e 2 non è uno stato statico, in cui cessano completamente le trasformazioni di fase, ma è caratterizzato dall'uguaglianza delle velocità medie di due trasformazioni inverse: la trasformazione della fase 1 in fase 2 e la trasformazione inversa della fase 2 in fase 1*. In condizioni di equilibrio queste trasformazioni inverse si compensano mutuamente, conformemente al principio dell'equilibrio dettagliato. Grazie a questo fatto la quantità di sostanza di ogni fase resta in media costante.

§ 112. *Condizione di equilibrio tra le fasi di una sostanza chimicamente omogenea*

1. In questo capitolo ci limitiamo a considerare le trasformazioni di fase delle sole *sostanze chimicamente omogenee*. Le trasformazioni di fase nelle soluzioni e nelle miscele saranno considerate nel capitolo seguente. La condizione d'equilibrio di fase può essere dedotta dai teoremi della termodinamica. Come è stato già detto, all'equilibrio le temperature e le pressioni di tutte le fasi di un sistema sono le stesse. Se questi parametri sono mantenuti costanti, il potenziale termodinamico di un sistema può solo diminuire (si veda il § 50). All'equilibrio, il potenziale assume il valore minimo, e questo ci servirà per stabilire la condizione dell'equilibrio di fase.

Consideriamo un sistema composto di due fasi 1 e 2 che possono trasformarsi l'una nell'altra. Siano m_1 la massa della prima fase e m_2 quella della seconda fase. Indichiamo con φ_1 e φ_2 i *potenziali termodinamici per unità di massa* della sostanza in queste due fasi. Il potenziale termodinamico di tutto il sistema è dato da $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$. La pressione e la temperatura del sistema siano mantenute costanti. Allora nelle trasformazioni di fase le quantità φ_1 e φ_2 non variano, poiché esse sono funzioni univoche solo della temperatura e della pressione. Non varia neppure la massa totale di sostanza $m = m_1 + m_2$. Possono variare solo le masse m_1 e m_2, e queste variazioni debbono avvenire nella direzione che consente al potenziale termodinamico Φ di assumere il valore minimo possibile compatibile con le condizioni date. Se si ha $\varphi_1 > \varphi_2$, ogni trasformazione della fase 1 nella fase 2 implica la diminuzione di Φ. Proprio questa trasformazione avrà luogo, fino a che tutta la fase 1 non si sarà trasformata nella fase 2 più stabile. Solo allora il sistema diventerà ad una sola fase ed il suo potenziale termodinamico raggiungerà il valore minimo $m\varphi_2$. Al contrario, se $\varphi_1 < \varphi_2$, la fase 2 si trasformerà nella fase 1. Solo a condizione che

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) \tag{112.1}$$

le fasi possono essere in equilibrio l'una con l'altra. Quindi, *la condizione di equilibrio tra le fasi è l'uguaglianza dei loro potenziali termodinamici per unità di massa.*

L'energia interna U e l'entropia S di un corpo qualsiasi sono definite a meno di costanti additive arbitrarie. Pertanto il potenziale termodinamico $\Phi = U - TS + PV$ ed il suo valore specifico $\varphi(P, T)$ sono definiti a meno di una funzione lineare arbitraria della temperatura. La non univocità dovuta a questo fatto, deve essere eliminata dalla condizione (112.1). A questo scopo è sufficiente adottare la convenzione di definire i potenziali termodinamici specifici $\varphi_1(P, T)$ e $\varphi_2(P, T)$ per integrazione dell'espressione $d\varphi = -sdT + vdP$, partendo dallo *stesso stato iniziale*. Il significato della condizione (112.1) consiste nel fatto che *per qualsiasi trasformazione di fase il valore del potenziale termodinamico specifico resta costante.*

Dunque, *in un cambiamento di stato di una sostanza, il suo potenziale termodinamico specifico varia sempre in modo continuo.* Da questo punto di vista esso differisce dalle altre grandezze fisiche: volume specifico, entropia specifica e capacità termica specifica, permeabilità elettrica e magnetica, conduttività elettrica ecc., che nel caso di trasformazioni di fase variano a salti.

2. Applichiamo la condizione (112.1) alle trasformazioni di liquido in vapore e del vapore in liquido. Prendiamo una qualsiasi isoterma della sostanza che verifichi l'equazione di Van der Waals ad una temperatura inferiore a quella critica (fig. 133,*a*). I rami dell'isoterma *EG* e *LD* rappresentano gli stati stabili della sostanza: gassoso e liquido. Il segmento *GA* corri-

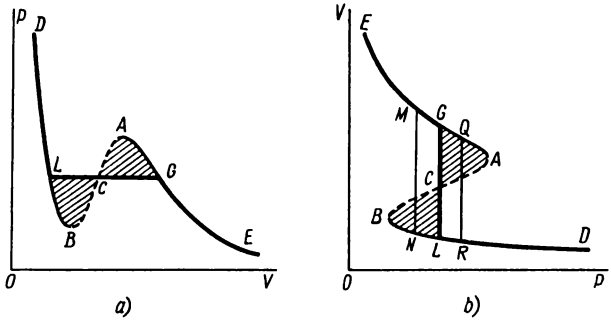

Fig. 133.

sponde al vapore soprasaturo e quello *LB* al liquido surriscaldato. Essi sono indicati con linee continue sottili. Con il tratteggio è rappresentato il ramo *ACB*, i cui punti rappresentano stati *assolutamente instabili* della sostanza. Il segmento orizzontale *LCG* in grassetto rappresenta l'isoterma di una sostanza in uno stato a due fasi. La posizione di tutti questi segmenti dell'isoterma è stata definita nel § 101. Possiamo ora definirli in modo più esatto, mediante la condizione (112.1). Quando il punto che rappresenta lo stato di una sostanza, si sposta lungo l'isoterma, allora, in virtù della costanza della temperatura ($dT = 0$), la variazione del potenziale termodinamico specifico diventa

$$d\varphi = v\,dP, \qquad \varphi = \int v\,dP. \tag{112.2}$$

Poiché la pressione P diventa la variabile indipendente, è più conveniente ruotare gli assi coordinati in modo che l'asse delle pressioni sia orizzontale e quello dei volumi verticale (fig. 133,*b*). Studiamo la variazione della funzione $\varphi(P, T)$ durante lo spostamento del punto rappresentativo lungo l'isoterma teorica *EACBD* (fig. 133,*a*). Sul segmento *EA* il differenziale dP è positivo e pertanto il potenziale φ cresce. Sul ramo *ACB*, dP cambia di segno e φ comincia a decrescere. Nell'ulteriore variazione dello stato della so-

stanza lungo l'isoterma BD il potenziale φ riprende a crescere monotonamente. La quantità φ assume gli stessi valori che aveva già assunto sul ramo AE. Ne segue che esiste un'isobara GL tale che nei punti L e G i valori del potenziale termodinamico specifico φ sono gli stessi: $\varphi_G = \varphi_L$. Quindi, $\int_{GACBL} v\,dP = 0$, oppure

$$\int_{GAC} v\,dP = \int_{LBC} v\,dP.$$

Ciò vuol dire che le aree $GACG$ e $CBLC$ tratteggiate nella fig. 133, sono uguali. Tracciamo poi le isobare MN e QR una a sinistra e l'altra a destra dell'isobara GL. Otteniamo allora

$$\varphi_M = \varphi_G - \int_{P_M}^{P_G} v_v\,dP, \qquad \varphi_N = \varphi_L - \int_{P_N}^{P_L} v_l\,dP,$$

dove v_v è il volume specifico del vapore e v_l quello del liquido. Essendo $\varphi_G = \varphi_L$, $v_v > v_l$, ed essendo i limiti d'integrazione uguali, si ha $\varphi_M < \varphi_N$. Allo stesso modo si dimostra che $\varphi_R < \varphi_G$.

Quindi il potenziale termodinamico specifico del gas sul ramo dell'isoterma EG è più piccolo di quello del liquido sul ramo BL. Perciò dei due stati possibili M e N nei quali una sostanza può esistere a temperatura e pressione date, lo stato gassoso M è più stabile e quello che si realizza in pratica. Al contrario, sul ramo LD il liquido possiede un potenziale termodinamico specifico più piccolo di quello del gas sul ramo GA dell'isoterma. Tra i due possibili stati R e Q della sostanza, nei quali le pressioni e le temperature sono uguali, lo stato liquido R è qui più stabile di quello Q. Se il liquido ed il gas in questi stati sono a contatto, il gas condenserà in liquido, fino a trasformarsi tutto in liquido. Nei punti G e L i potenziali termodinamici specifici del gas e del liquido sono uguali e pertanto gli stati G ed L sono identicamente stabili. Il gas allo stato G ed il liquido allo stato L sono in equilibrio di fase tra loro. Il gas è costituito dal vapore saturo di questo liquido.

Dunque, abbiamo ritrovato la regola di Maxwell, ottenuta nel § 101 direttamente dall'equazione di Clausius. Ma il nuovo approccio permette non solo di indicare la posizione dell'isobara di equilibrio LG, ma anche di capire perché proprio nei punti L e G debbono aver luogo le trasformazioni di fase. Con questo approccio si può trovare la posizione dell'isobara d'equilibrio LG anche nel caso in cui l'isoterma sia composto di due rami isolati DB e AE, non collegati tra loro mediante la curva intermedia ACB (si veda la fig. 99). S'intende che in questo caso la regola di Maxwell cessa di essere valida e l'isobara d'equilibrio LG deve essere definita dalla condizione $\varphi_L = \varphi_G$. Ma per spiegare l'esistenza di stati metastabili, vapore so-

prasaturo e liquido surriscaldato (i segmenti GA e LB dell'isoterma), i ragionamenti esposti sono insufficienti. Questo problema sarà trattato in dettaglio nel § 119.

Problemi

1. In un recipiente a pareti spesse viene racciuso un pezzo di ghiaccio sopra il quale si trova il vapore acqueo saturo. Nel recipiente si può introdurre aria ad alta pressione. Di quanto deve essere aumentata la pressione dell'aria contenuta nel recipiente perché la pressione del vapore saturo aumenti dell'1%, se la temperatura è mantenuta costante ($T = 250$ K)? Il volume specifico del ghiaccio $v_g = 1{,}1\ \mathrm{cm^3 \cdot g^{-1}}$.

Soluzione. L'aumento isotermo della pressione esterna di ΔP aumenta il potenziale termodinamico specifico del ghiaccio di $\Delta\varphi_g = v_g \Delta P$ (la compressibilità del ghiaccio può essere trascurata). Per non rompere l'equilibrio, il potenziale termodinamico specifico del vapore deve aumentare della stessa quantità. Ma per il vapore $\Delta\varphi_v = v_v \Delta P_v = \dfrac{RT}{\mu}\dfrac{\Delta P_v}{P_v}$. Uguagliando le due espressioni, otteniamo

$$\Delta P = \frac{RT}{\mu v_g}\frac{\Delta P_v}{P_v} = 10{,}5 \text{ atm}.$$

2. Un cilindro munito di un pistone contiene acqua sopra la quale si trova una miscela d'aria e di vapore acqueo saturo. La pressione iniziale sul pistone è uguale a 1 atm, che viene poi aumentata fino ad un valore doppio. Calcolare la variazione della pressione del vapore d'acqua saturo contenuto nel cilindro, se la temperatura è mantenuta costante ($T = 300$ K)?

Risposta. $\dfrac{\Delta P_v}{P_v} = \dfrac{\mu v_l}{RT}\Delta P = 0{,}08\%$.

§ 113. *Equazione di Clapeyron-Clausius. Evaporazione e condensazione. Fusione e cristallizzazione*

1. Esaminiamo le conseguenze che si possono trarre dall'equazione (112.1) la quale esprime la condizione di equilibrio delle fasi. Per essere concreti considereremo le trasformazioni di evaporazione e di condensazione. Ma i risultati che otterremo, sono senza alcuna modifica applicabili anche ad altre trasformazioni di fase. Indichiamo lo stato della sostanza con un punto rappresentativo sul piano TP (fig. 134). Ogni punto di questo piano corrisponde ad uno stato omogeneo (monofase) della sostanza: lo stato liquido o quello gassoso. Solo i punti appartenenti alla linea DK corrispondente all'equazione (112.1) fanno eccezione. Sulla linea DK i potenziali termodinamici specifici del liquido e del vapore sono uguali e queste fasi coesistono in equilibrio tra loro. Ogni punto della linea DK rappresenta o un liquido o il suo vapore, o una miscela di queste fasi in tutte le proporzioni.

Se risolviamo l'equazione (112.1) rispetto a P, l'equazione della curva DK si scriverà

$$P = P(T).$$

Quest'equazione esprime la dipendenza della pressione del vapore saturo dalla temperatura. La curva DK è detta *curva d'equilibrio tra un liquido ed il suo vapore saturo* o anche *curva di evaporazione*.

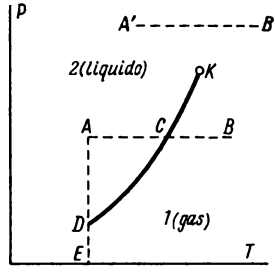

Fig. 134.

2. Tagliamo la curva d'evaporazione con una retta orizzontale, cioè con l'isobara AB. Supponiamo che la pressione sull'isobara AB sia inferiore a quella critica. Nel punto A la sostanza è allo stato liquido. Infatti, qui la pressione $P = EA$ è superiore a quella del vapore saturo $P = ED$ alla stessa temperatura: a questa pressione il vapore non può esistere, ma deve condensare in liquido. Se si riscalda il liquido a pressione costante, il punto rappresentativo si sposta a destra. Quando si giunge nel punto C d'intersezione tra l'isobara AB con la curva d'evaporazione DK, comincia l'evaporazione del liquido. Durante tutta la durata d'evaporazione la temperatura del liquido e del suo vapore saturo resta costante. Quando tutto il liquido è evaporato, il punto rappresentativo, per ulteriore riscaldamento si sposta ancora lungo l'isobara seguendo il segmento CB; a questo corrisponde il riscaldamento del vapore a pressione costante. Quindi, i punti che si trovano a sinistra della curva d'evaporazione DK, rappresentano lo stato liquido della sostanza, mentre i punti a destra di questa curva, lo stato gassoso. Supponiamo ora che la pressione sull'isobara sia superiore a quella critica, cioè l'isobara $A'B'$ si trovi al di sopra del punto critico K. Allora nel caso di riscaldamento o di raffreddamento a pressione costante non può avvenire nessuna trasformazione del liquido in vapore o inversamente. Pertanto la curva d'evaporazione DK deve arrestarsi nel punto critico K. Per rendersene conto, è sufficiente tracciare rette verticali, cioè isoterme. Se l'isoterma taglia la curva DK, la corrispondente trasformazione isoterma è accompagnata da trasformazioni di liquido in vapore o viceversa. In questo caso la temperatura è inferiore a quella critica. Se invece la temperatura è supe-

riore a quella critica, l'isoterma non può intersecare la curva d'evaporazione. Quindi, quest'ultima deve arrestarsi in un certo punto, che è il punto critico K, ed inoltre l'isoterma considerata passa necessariamente a destra di questo punto.

Il fatto che la curva d'evaporazione si arresti nel punto critico K implica la continuità degli stati liquido e gassoso della sostanza. Infatti, partendo da un punto iniziale arbitrario A si può arrivare ad un punto finale arbitrario B in modo che nel passaggio viene intersecata la curva d'evaporazione. In questo caso avrà luogo una trasformazione di fase. Ma si può giungere allo stesso stato finale, aggirando il punto critico K e senza attraversare la curva d'evaporazione DK. In questo caso non avranno luogo trasformazioni di fase, la sostanza resterà sempre fisicamente omogenea e le sue proprietà varieranno in modo continuo.

3. Determiniamo la pendenza della curva d'evaporazione. Calcoliamo a questo scopo la derivata della pressione di vapore saturo rispetto alla temperatura dP/dT. Quando ci si muove lungo la curva d'evaporazione (112.1) $d\varphi_1 = d\varphi_2$. Essendo $d\varphi = -sdT + vdP$, questa relazione può essere scritta nella seguente forma:

$$v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT,$$

o

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \tag{113.1}$$

dove s_1, v_1 e s_2, v_2 sono le entropie ed i volumi specifici del vapore e del liquido rispettivamente. In generale le trasformazioni di fase sono accompagnate da variazioni brusche di entropia. Ciò vuol dire che in queste trasformazioni viene assorbito o liberato calore. Ad esempio, se una unità di massa di una sostanza passa dallo stato gassoso 1 allo stato liquido 2, viene liberato il calore

$$q = T(s_1 - s_2).$$

La stessa quantità di calore viene assorbita nella trasformazione inversa. Si suppone che la trasformazione avvenga in modo quasi-statico a temperatura costante e, di conseguenza, a pressione costante. Il calore q è detto *calore d'evaporazione specifico*. Nel caso generale esso si chiama *calore specifico di trasformazione di fase*, che nei casi particolari può essere *calore di fusione, calore di sublimazione* ecc. Il significato di questi termini è chiaro. Se introduciamo il calore d'evaporazione q nell'equazione (113.1), otteniamo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}. \tag{113.2}$$

Questa importante relazione si chiama equazione di Clapeyron-Clausius.

Ponendosi dal punto di vista della teoria molecolare è facile capire che per l'evaporazione di un liquido occorre fornire una certa quantità di calo-

re. Le velocità delle molecole di liquido sono distribuite conformemente alla legge di Maxwell. Solo le molecole più veloci possono uscire dal liquido nello spazio ambiente poiché sono le sole a poter superare le forze d'attrazione che agiscono sullo strato superiore del liquido. Attraversando lo strato superficiale, le molecole perdono una parte della loro velocità, cosicché la temperatura del vapore diviene uguale a quella del liquido (si veda il § 77, punto 7). In conseguenza alla perdita di molecole veloci il liquido si raffredda. Per mantenere la sua temperatura costante occorre fornirgli calore. È naturale aspettarsi che il calore di cambiamento di stato debba essere osservato anche nelle altre trasformazioni di fase, benché il meccanismo dell'effetto non sia così semplice, come nel caso dell'evaporazione.

4. L'equazione di Clapeyron-Clausius può essere facilmente ricavata mediante il metodo dei cicli. Realizziamo un ciclo di Carnot con un sistema bifase composto di un liquido e del suo vapore saturo. Visto che la pressione del vapore saturo dipende univocamente dalla sua temperatura, per questo sistema l'isoterma T = costante è allo stesso tempo l'isobara P = costante. Nel diagramma VP le isoterme sono rappresentate da rette orizzontali. Supponiamo che lo stato iniziale di un sistema bifase sia rappresentato da un punto *1* (fig. 135). Mettendo il sistema in contatto termico con una sorgente calda, forniamo ad esso calore in modo quasi-statico. Il

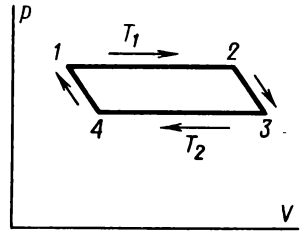

Fig. 135.

liquido comincia ad evaporare ed il sistema produce lavoro, sollevando, ad esempio, un pistone caricato. Quando è evaporata una unità di massa, eliminiamo il contatto termico ed isoliamo adiabaticamente il sistema. Fatto ciò, facciamo espandere il sistema lungo un'adiabatica infinitamente corta *23*, fino a che la temperatura non è divenuta uguale alla temperatura T_2 della sorgente fredda. Come sorgente fredda prendiamo un serbatoio di calore la cui temperatura T_2 differisce infinitamente poco da quella della sorgente calda T_1. Facciamo ritornare il sistema dallo stato *3* allo stato iniziale lungo l'isoterma *34* e l'adiabatica *41* . In conseguenza di ciò il sistema percorrerà un ciclo di Carnot infinitesimo. La quantità di calore che il sistema ha ricevuto dalla sorgente calda è $Q_1 = q$. Lungo l'isoterma *12* il sistema ha fornito un lavoro positivo $A_1 = P(T_1)(v_1 - v_2)$ poiché il suo volume è cresciuto di $v_1 - v_2$, e lungo l'isoterma *34* il sistema ha fornito un lavoro

negativo $A_2 = -P(T_2)(v_1 - v_2)$. Il lavoro sulle adiabatiche *23* e *41* può essere trascurato, essendo quest'ultimo una quantità infinitesima di ordine superiore. Il lavoro totale del sistema è

$$A = A_1 + A_2 = (v_1 - v_2)[P(T_1) - P(T_2)] = \frac{dP}{dT}(v_1 - v_2)(T_1 - T_2).$$

Secondo il teorema di Carnot

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Introducendo le espressioni di A e di Q e sostituendo T_1 con T, otteniamo l'equazione (113.2).

5. L'equazione di Clapeyron-Clausius, come è chiaro dalla sua deduzione, è valida non solo per l'evaporazione, ma anche per altre trasformazioni di fase accompagnate da liberazione o da assorbimento di calore, ad esempio, per la fusione, la sublimazione ecc. Nel caso della fusione si può scrivere

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)}, \tag{113.3}$$

dove q_{23} è il calore di fusione specifico, v_2 e v_3 sono i volumi specifici delle fasi liquida e solida, T è la temperatura di fusione alla pressione P. La quantità q_{23} è sostanzialmente positiva. Pertanto, se $v_2 > v_3$, si ha $\frac{dP}{dT} > 0$. Ciò significa che la temperatura di fusione aumenta con la pressione. Se invece $v_2 < v_3$ si ha $\frac{dP}{dT} < 0$, cioè la temperatura di fusione diminuisce all'aumentare della pressione. Quest'ultimo caso si verifica per l'acqua. La differenza dei volumi specifici del ghiaccio e dell'acqua a 0° C è approssimativamente uguale a

$$v_3 - v_2 = 9{,}1 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{cm^3/g}.$$

Il calore di fusione del ghiaccio è

$$q = 80\ \mathrm{cal/g} = 3{,}35 \cdot 10^9\ \mathrm{erg/g}.$$

Utilizzando questi dati, otteniamo

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{3{,}35 \cdot 10^9}{273 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-2}} = -1{,}35 \cdot 10^8\ \mathrm{dine/(cm^2 \cdot K)} = 134\ \mathrm{atm/K}.$$

Questo risultato mostra che aumentando la pressione di un'atmosfera la temperatura di fusione del ghiaccio diminuisce approssimativamente di 0,0075 gradi. Dewar ha sperimentalmente trovato 0,0072 K/atm, che è in buon accordo con il valore calcolato.

Se facciamo passare su un blocco di ghiaccio, le cui estremità appoggiano su supporti fissi un sottile filo di ferro che sorregge alle sue estremità due pesi, il ghiaccio fonde sotto al filo. L'acqua viene espulsa da sotto il cappio di ferro e solidifica sopra ad esso. Il filo attraversa gradualmente il blocco di ghiaccio senza tagliarlo.

Problemi

1. Un recipiente chiuso a 0° C contiene una mole d'acqua (18 g). Quale quantità di calore Q è necessaria per aumentare la temperatura del sistema fino a 100° C, se il volume del recipiente è tale che tutta l'acqua può trasformarsi in vapore saturo? Il calore d'evaporazione dell'acqua a 100° C ed a pressione costante è $q = 539$ cal/g. Trascurare la tensione di vapore saturo a 0° C e la capacità termica delle pareti del recipiente. Trascurare anche il volume d'acqua rispetto al volume del vapore saturo.

Soluzione. Il volume del sistema non cambia e quindi non viene prodotto nessun lavoro. Pertanto Q è uguale alla variazione di energia interna del sistema e non dipende dal percorso tra lo stato iniziale e quello finale. Effettuiamo questo passaggio in due tappe consecutive. 1) Introduciamo una parete di separazione solida mobile (di capacità termica infinitesima) tra il liquido ed il vapore e riscaldiamo il sistema fino a 100° C. Si può trascurare il lavoro di dilatazione del liquido. Il sistema tutto intero, come è stato detto, non fornisce lavoro e pertanto in questa trasformazione è necessario fornire il calore $Q_1 = 18 \cdot 100 = 1800$ cal. 2) Spostando la parete di separazione a temperatura costante, trasformiamo tutta l'acqua in vapore saturo. Il lavoro fornito per lo spostamento della parete di separazione sarà uguale a zero, poiché la pressione è uguale da entrambi i lati. Per questa seconda parte è necessario fornire il calore $Q_2 = U_v - U_l$, dove U_v ed U_l sono rispettivamente le energie interne del vapore e del liquido a 100° C. Dal primo principio della termodinamica $q_{mol} = U_v - U_l + A$, dove $q_{mol} = 18q = 970$ cal/mole è il calore molare d'evaporazione ed A il lavoro fornito contro la pressione esterna costante ($A = PV_v \approx RT = 1{,}98 \cdot 373 = 739$ cal/mole). Dunque, $Q_2 = U_v - U_l = q_{mol} - A = 8970$ cal/mole, $Q = Q_1 + Q_2 = 1800 + 8970 = 10\,770$ cal/mole .

2. A 0° C la tensione di vapore dell'acqua sopra il ghiaccio è 4,58 mm Hg. Il calore di fusione del ghiaccio a 0° C è 80 cal/g, il calore d'evaporazione dell'acqua alla stessa temperatura è 596 cal/g. Calcolare la tensione del vapore del ghiaccio a $t = -1°$ C.

Risposta. 4,20 mm Hg.

3. Nella seguente tabella sono riportate le pressioni del vapore saturo d'azoto a tre temperature. Utilizzando questi valori, calcolare il calore d'evaporazione specifico q dell'azoto liquido a $t = -196°$ C. Per ipotesi l'azoto gassoso verifica l'equazione di Clapeyron fino alla temperatura di condensazione. Si può trascurare il volume specifico dell'azoto liquido rispetto a quello dell'azoto gassoso.

t, °C	P, mm Hg
−195	833
−196	741
−197	657

Risposta. $q = \dfrac{RT^2}{\mu}\left(\dfrac{1}{P}\dfrac{dP}{dT}\right) = 50$ cal/g.

4. In un recipiente chiuso di volume 5 l è contenuto 1 kg d'acqua a $T = 373$ K. Lo spazio sopra la superficie dell'acqua è occupato dal vapore saturo (l'aria è stata preliminarmente tolta). Calcolare l'aumento della massa del vapore saturo Δm con il crescere della temperatura di $\Delta T = 1$ K.

Risposta. Se trascuriamo la variazione del volume V del vapore dovuta al riscaldamento di ΔT, si ha $\Delta m = \frac{\mu VP}{RT^2}\left(\frac{q\mu}{RT} - 1\right)\Delta T = 0{,}075$ g.

5. Un blocco di ghiaccio è messo in un involucro adiabatico a temperatura 0° C ed a pressione atmosferica. Come varia la temperatura del ghiaccio, se quest'ultimo viene compresso adiabaticamente fino a $P = 100$ atm? Quale parte $\Delta m/m$ del ghiaccio fonderà in questo caso? Il volume specifico dell'acqua è $v_a = 1$ cm$^3 \cdot$ g^{-1}, quello del ghiaccio $v_g = 1{,}09$ cm$^3 \cdot$ g^{-1}. Le capacità termiche dell'acqua e del ghiaccio sono legate dalla relazione $c_g \approx 0{,}6c_a$.

Risposta. $\Delta T \approx \frac{PT}{q}(v_a - v_g) = -0{,}72°$ C, $\frac{\Delta m}{m} = -c_g\frac{\Delta T}{q} = 0{,}0054$.

6. Trovare l'espressione per il calore d'evaporazione molare di un liquido a temperatura costante T alla pressione del suo vapore saturo, supponendo che il liquido ed il vapore saturo verifichino l'equazione di stato di Van der Waals.

Risposta. $q_{mol} = V_v\left(\frac{RT}{V_v - b} - \frac{2a}{V_v^2}\right) - V_l\left(\frac{RT}{V_l - b} - \frac{2a}{V_l^2}\right)$, dove V_v e V_l sono i volumi molari del vapore e del liquido.

7. Dimostrare che nelle vicinanze dello zero assoluto la tangente alla curva di fusione $P = P(T)$ nel diagramma (P, T) diventa orizzontale, o più esattamente $\lim_{T\to 0}\frac{dP}{dT} = 0$. Quest'affermazione è valida solo se i volumi specifici delle fasi solida e liquida sono differenti. Concretamente può trattarsi solo dell'elio II, l'unica sostanza che può restare liquida fino allo zero assoluto (si veda la fig. 139).

Soluzione. Dal teorema di Nernst segue che $q = 0$. Il resto della dimostrazione risulta dall'equazione (113.2).

§ 114. *Dipendenza della pressione di vapore saturo dalla temperatura*

1. Conoscendo le leggi di variazione, in funzione della temperatura, del calore d'evaporazione specifico q e dei volumi specifici v_1 e v_2, si può integrare l'equazione (113.2) e trovare la forma esplicita della dipendenza della pressione di un vapore saturo dalla temperatura. In un'approssimazione grossolana si può supporre che la quantità q non dipenda dalla temperatura e si può trascurare il volume specifico del liquido rispetto a quello del vapore. Inoltre, si può anche porre che al vapore è applicabile l'equazione di stato di Clapeyron $Pv = \frac{1}{\mu}RT$. (Abbiamo omesso l'indice 1 di v.) Queste semplificazioni sono accettabili se l'intervallo di variazione della temperatura non è troppo grande [1]. Con questa approssimazione l'equazione

[1] Vicino alla temperatura critica queste approssimazioni non corrispondono affatto alla realtà.

(113.2) diventa

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv} = \frac{\mu q}{RT^2} P, \tag{114.1}$$

ossia

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Integrandola, otteniamo

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + C. \tag{114.2}$$

La costante d'integrazione C può essere trovata se è nota la pressione di vapore saturo P_0 ad una temperatura qualsiasi T_0. A questa temperatura si ha

$$\ln P_0 = -\frac{\mu q}{RT_0} + C.$$

Eliminando la costante C, otteniamo

$$P = P_0 e^{\frac{\mu q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}. \tag{114.3}$$

2. Per l'acqua a pressione atmosferica normale la temperatura d'ebollizione è $T = 373$ K ed il calore d'evaporazione è $q = 539$ cal/(g · K). Sostituendo nella formula (114.1) $R = 1{,}9858$ cal/(K · mole), $\mu = 18$, otteniamo

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{18 \cdot 539}{1{,}986 \cdot 373^2} = 0{,}0352\ \mathrm{K}^{-1}.$$

Ne segue che nel riscaldamento di un grado la pressione del vapore saturo cresce di 0,0352 atm o di 27 mm Hg.

Una parte del calore d'evaporazione q è utilizzata per incrementare l'energia interna del sistema, un'altra parte per fornire un lavoro esterno A. Quest'ultimo è evidentemente uguale ad $A = P(v_1 - v_2)$ o $A = Pv \approx \approx \frac{1}{\mu} RT$, se trascuriamo il volume specifico del liquido ed assimiliamo il vapore ad un gas perfetto. Il rapporto tra il lavoro A e tutto il calore d'evaporazione q si esprime:

$$\frac{A}{q} = \frac{RT}{\mu q} = 0{,}076.$$

Dunque, il lavoro esterno richiede solo una piccola parte del calore d'evaporazione.

3. Una formula più corretta per la pressione di vapore saturo può essere ottenuta se si tiene conto della dipendenza del calore specifico d'evaporazione dalla temperatura. Come è stato già detto, la quantità q è composta

di due parti: la prima parte è la differenza delle energie interne specifiche del vapore e del liquido $u^v - u^l$, e la seconda parte è il lavoro contro la pressione esterna uguale a $P(v^v - v^l)$. Si ha quindi

$$q = (u^v - u^l) + P(v^v - v^l). \tag{114.4}$$

Trascuriamo il volume specifico del liquido ed ammettiamo che il vapore verifichi l'equazione di Clapeyron. In quest'approssimazione

$$q = (u^v - u^l) + \frac{RT}{\mu}.$$

In particolare, per una certa temperatura fissa $T = T_1$ si ha

$$q_1 = q(T_1) = (u_1^v - u_1^l) + \frac{RT_1}{\mu}.$$

Poiché abbiamo assimilato il vapore ad un gas perfetto, la sua energia interna dipende solo dalla temperatura, e pertanto

$$u^v = u_1^v + \int_{T_1}^{T} c_v^v(T)\, dT.$$

Se trascuriamo il lavoro di dilatazione del liquido nel riscaldamento, abbiamo

$$u^l = u_1^l + \int_{T_1}^{T} c^l(T)\, dT,$$

dove c^l è il calore specifico del liquido alla pressione del suo vapore saturo (praticamente questo è il suo valore a pressione costante). Ammettendo che nell'intervallo di temperatura (T_1, T) le quantità c_v^v e c^l siano costanti ed utilizzando per il vapore la relazione di Robert Mayer $c_v^v + R/\mu = c_P^v$, otteniamo

$$q = q_1 + (c^l - c_P^v)T_1 - (c^l - c_P^v)T.$$

Sostituendo questo valore nella formula (113.2) e trascurando il volume specifico v_2, otteniamo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_1 + (c^l - c_P^v)T_1}{RT^2}\mu - \frac{c^l - c_P^v}{RT}\mu,$$

e dopo integrazione

$$\ln P = -\mu\frac{q_1 + (c^l - c_P^v)T_1}{RT} - \mu\frac{c^l - c_P^v}{R}\ln T + A.$$

Quindi,

$$\ln P = A - \frac{B}{T} - C\ln T, \tag{114.5}$$

dove A, B, C sono costanti. Quest'equazione è stata stabilita da Kirchhoff ed è largamente utilizzata per l'elaborazione dei dati sperimentali.

4. Ad una formula analoga alla (114.5) si arriva anche con semplici considerazioni basate sulla teoria cinetica. Le molecole di vapore possiedono una energia potenziale maggiore di quella delle molecole di liquido. Indichiamo con b il lavoro che deve essere fatto contro le forze molecolari per far passare una molecola dalla regione occupata dal liquido, in quella occupata dal vapore. Secondo la formula di Boltzmann

$$n = n_0 e^{-\frac{b}{kT}},$$

dove n è la concentrazione di molecole del vapore e n_0 la concentrazione di molecole del liquido. Ammettiamo che la quantità b non dipenda dalla temperatura. (Solo in questo caso la formula di Boltzmann è rigorosamente valida.) Trascuriamo inoltre il lavoro di dilatazione RT/μ rispetto all'incremento di energia interna $u^{\mathrm{v}} - u^{\mathrm{l}}$. Si ha allora

$$b = \frac{u^{\mathrm{v}} - u^{\mathrm{l}}}{N}\mu = \frac{q\mu}{N},$$

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu q}{NkT}} = n_0 e^{-\frac{\mu q}{RT}}.$$

La pressione del vapore saturo è data

$$P = nkT = n_0 kTe^{-\frac{\mu q}{RT}},$$

da cui

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + \ln T + \text{costante}. \tag{114.6}$$

Il logaritmo di T varia lentamente con la temperatura: se viene sostituito con una costante, la (114.6) passa nella formula (114.3).

Problemi

1. In un recipiente chiuso a temperatura $t = 20°$ C è contenuta aria umida la cui umidità relativa è $f = 80\%$. Di quanti gradi deve essere abbassata la temperatura delle pareti del recipiente perché su di esse condensi la rugiada? Il calore specifico d'evaporazione dell'acqua a 20° C è $q = 600$ cal/g. Assimilare il vapore d'acqua a un gas perfetto.

Soluzione. Per una stima approssimata sostituiamo la derivata dP/dT dell'equazione (114.1) con il rapporto degli incrementi finiti ed otteniamo

$$\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{RT_1^2}{\mu q P_1},$$

dove P_1 e P_2 sono le pressioni del vapore saturo alle temperature T_1 e T_2. La pressione del va-

pore nell'aria a temperatura T_1 per una umidità relativa f è uguale a fP_1, e pertanto $P_2 = \frac{T_2}{T_1} fP_1$. Sostituendo questi valori nella relazione precedente, otteniamo

$$T_2 - T_1 = \frac{f-1}{\mu q - fRT_1} RT_1^2 = -3{,}3 \text{ K}.$$

Per trovare una soluzione più precisa, utilizziamo la formula (114.2) da cui otteniamo

$$\ln \frac{fT_2}{T_1} = \frac{\mu q}{RT_1 T_2} (T_2 - T_1).$$

Sostituendo i valori numerici e passando ai logaritmi decimali, trasformiamo quest'equazione nella forma

$$T_2 - T_1 = 0{,}124 T_2 \log \left(\frac{fT_2}{T_1}\right). \qquad \text{(A)}$$

Per risolvere l'equazione applichiamo il metodo delle approssimazioni successive. Come approssimazione di ordine zero poniamo $T_2 = T_1$ e calcoliamo la prima approssimazione

$$T_2 - T_1 = 0{,}124 T_1 \log f = -3{,}52 \text{ K}.$$

Calcolando T_2 e sostituendo nel secondo membro dell'equazione (A), otteniamo la seconda approssimazione: $T_2 - T_1 = -3{,}66705$ K. Procedendo allo stesso modo, otteniamo la terza approssimazione: $T_2 - T_1 = -3{,}67313$ K, la quarta approssimazione: $T_2 - T_1 = -3{,}67360$ K. Se ci accontentiamo di una precisione alla seconda cifra decimale, abbiamo come risultato $T_2 - T_1 = -3{,}67$ K. Dunque, la sostituzione della derivata dP/dT con il rapporto degli incrementi finiti ci fà commettere un errore del $\sim 10\%$.

2. Nella tabella che segue sono riportati i valori (in mm Hg) delle pressioni del vapore saturo dell'acqua e del ghiaccio a tre temperature. Utilizzando questi dati, calcolare il calore di solidificazione specifico dell'acqua q_{23} a 0° C.

	t, °C	P
Ghiaccio	−10	1,950
	0	4,579
Acqua	0	4,579
	+10	9,209

Soluzione. Trascurando la differenza tra i valori q_{23}, q_{13} e q_{12} al punto triplo ed al punto $t = 0°$ C, $P = 1$ atm, possiamo scrivere $q_{23} = q_{13} - q_{12}$, quindi

$$q_{23} = \frac{RT_0}{\mu \Delta T} \left(T_1 \ln \frac{P_0}{P_{13}} - T_2 \ln \frac{P_{12}}{P_0}\right) \approx 81 \text{ cal/g}$$

($T_0 = 273$ K, $T_1 = 263$ K, $T_2 = 283$ K, P_0, P_{13}, P_{12} sono le pressioni del vapore saturo a queste temperature, $\Delta T = T_0 - T_1 = T_2 - T_1$).

3. In una sfera metallica cava, a pareti sottili, di raggio $r = 10$ cm, da cui sia stata tolta l'aria, viene versata dell'acqua. La pressione d'aria all'esterno della sfera è uguale a quella atmosferica. Fino a quale temperatura massima si può riscaldare l'acqua senza che le pareti della sfera si rompano, se la tensione limite di rottura delle pareti è $\sigma = 84$ H/cm? La quantità d'acqua nella sfera è tale che a questa temperatura non tutta l'acqua è evaporata, ma il volume d'acqua è piccolo rispetto al volume del vapore.

Risposta.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\mu q} \ln \left(1 + \frac{2\sigma}{P_0 r}\right), \; T = 404 \text{ K},$$

$t = 31°$ C (T_0 è la temperatura d'ebollizione a pressione atmosferica normale P_0).

4. Secondo una delle teorie proposte, i geyser rappresentano grandi serbatoi sotterranei pieni d'acqua, riscaldati dal calore delle profondità terrestri. Quest'acqua esce alla superficie della Terra attraverso canali molto stretti, che durante i periodi « calmi » sono completamente pieni d'acqua. Ammettendo che il periodo « attivo » si manifesti quando l'acqua comincia a bollire nel serbatoio sotterraneo, e che durante l'eruzione il canale è praticamente riempito solo da vapore, che viene espulso all'esterno, stimare la quantità d'acqua persa dal serbatoio del geyser durante un'eruzione. La profondità del canale, cioè la distanza tra il serbatoio sotterraneo e la superficie della Terra, è $h = 90$ m.

Risposta. $\dfrac{\Delta m}{m} \approx \dfrac{c(T_{10} - T_1)}{q} \approx 14\%$

(c è il calore specifico dell'acqua, T_1 e T_{10} sono le temperature d'ebollizione dell'acqua rispettivamente alle pressioni di 1 e di 10 atm).

§ 115. *Calore specifico di un vapore saturo*

1. Supponiamo che un vapore saturo venga riscaldato e che simultaneamente il suo volume possa variare in modo che il vapore resti sempre saturo. Poniamo che per elevare la sua temperatura di dT sia necessario fornire al vapore una quantità di calore δQ. Il rapporto $\delta Q / dT$ si chiama *capacità termica del vapore saturo*. Se la massa del vapore è una unità, questo è *il calore specifico* c; se invece si prende una mole di vapore, si ottiene *il calore specifico molare* C.

Affinché il vapore resti saturo nel riscaldamento, esso dev'essere simultaneamente soggetto a compressione, poiché la densità del vapore saturo aumenta con il crescere della temperatura. Tuttavia durante una compressione si ha un riscaldamento del gas. Si possono manifestare tre casi. 1) Il calore liberatosi nella compressione è tanto grande che il vapore cessa di essere saturo e diventa surriscaldato e per conservarlo allo stato di saturazione è necessario togliergli una certa parte di calore. In questo caso il calore specifico c è negativo. 2) La quantità di calore che si libera nella compressione è troppo piccola ed il vapore compresso, in assenza di una sufficiente quantità di calore, tende a diventare soprasaturo. Per conservare lo stato di saturazione al vapore è necessario fornire calore. In questo caso il calore specifico c è positivo. 3) Il calore dovuto alla compressione è sufficiente per mantenere il vapore nello stato di saturazione, senza fornire o togliere calore. In questo caso $c = 0$.

2. Calcoliamo ora il calore specifico di un vapore saturo. Il primo principio della termodinamica, applicato all'unità di massa del vapore, si può scrivere nella forma $\delta Q = di^{\text{v}} - vdP$, dove i^{v} è l'entalpia specifica e v il

volume specifico del vapore. Applicheremo quest'equazione ad una trasformazione in cui la pressione P non resta costante. Ma se assimiliamo il vapore ad un gas perfetto, la sua entalpia dipenderà solo dalla temperatura, quindi per qualsiasi trasformazione quasi-statica $di^{v}/dT = c_P^{v}$. Pertanto il calore specifico del vapore saturo è dato da $c = c_P^{v} - v\, dP/dT$. Dato che il riscaldamento è effettuato in modo che il vapore resti sempre saturo, la derivata dP/dT è data dalla formula (114.1), utilizzando la quale otteniamo

$$c = c_P^{v} - \frac{q}{T}. \tag{115.1}$$

Secondo la teoria classica il calore specifico molare del vapore d'acqua a pressione costante è uguale a 8 cal/(K · mole) ed il calore specifico a $c_P^{v} = 8/18 = 0{,}444$ cal/(g · K). Il calore d'evaporazione a $T = 373$ K, per l'acqua è $q = 539$ cal/g. Utilizzando questi dati, conformemente alla formula (115.1) otteniamo $c = -1$ cal/(g · K). Il calore specifico c è negativo. Quindi, *in una dilatazione adiabatica il vapore d'acqua saturo si raffredda e diventa soprasaturo.*

3. La formula (115.1) è stata ricavata introducendo l'ipotesi che il vapore si comporti come un gas perfetto, cioè verifichi l'equazione di Clapeyron. Introduciamo ora una formula più precisa senza ricorrere a questa supposizione. Nella deduzione, però, trascureremo come prima il volume specifico del liquido rispetto a quello del vapore. Come prima, per l'unità di massa del vapore si può scrivere $\delta Q = di^{v} - v^{v} dP$, e di qui

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{di^{v}}{dT} - v^{v}\frac{dP}{dT}.$$

Le derivate di^{v}/dT e dP/dT debbono essere calcolate a condizione che il vapore nel riscaldamento rimanga sempre saturo. Ricavando il valore di dP/dT dalla formula (114.1), otteniamo

$$c = \frac{di^{v}}{dT} - \frac{q}{T}.$$

Per il calcolo della derivata di^{v}/dT utilizziamo la formula

$$q = u^{v} - u^{l} + P(v^{v} - v^{l}) = i^{v} - i^{l}.$$

Poiché questa relazione è stata scritta per una trasformazione in cui il vapore resta sempre saturo, le grandezze che vi figurano possono dipendere solo dalla temperatura. Derivando questa relazione rispetto alla temperatura, otteniamo

$$\frac{di^{v}}{dT} = \frac{dq}{dT} + \frac{di^{l}}{dT}.$$

Per il liquido $di^l = c_P^l dT + v^l dP$, ed inoltre l'ultimo termine può essere trascurato. In quest'approssimazione $\frac{di^l}{dT} = c_P^l$, e perciò

$$\frac{di^v}{dT} = c_P^l + \frac{dq}{dT}.$$

Sostituendo questo valore nell'espressione di c, otteniamo

$$c = c_P^l - \frac{q}{T} + \frac{dq}{dT}. \tag{115.2}$$

Per l'acqua a $T = 373$ K si ha

$$q = 539 \text{ cal/g}, \; dq/dT = -0{,}64 \text{ cal/(g} \cdot \text{K)}, \; c_P^l = 1{,}01 \text{ cal/(g} \cdot \text{K)}.$$

Utilizzando questi valori, troviamo $c = -1{,}07$ cal/(g · K), che differisce del 7% dal valore ottenuto prima.

Problemi

1. Determinare la variazione d'entropia di un sistema composto da acqua e da vapore acqueo saturo, quando tutta l'acqua si trasforma in vapore saturo. La temperatura iniziale del sistema è T_1, quella finale T_2. La massa iniziale del vapore è m_1 e quella finale m_2. Trascurare la dipendenza del calore d'evaporazione specifico q dell'acqua dalla temperatura. Assimilare il vapore ad un gas perfetto.

Soluzione. Facciamo evaporare il liquido a temperatura T_1 in modo quasi-statico ed isotermo. La variazione d'entropia in questa trasformazione è

$$\Delta_1 S = \frac{q}{T_1}(m_2 - m_1).$$

Facciamo variare poi in modo quasi-statico la temperatura del vapore in modo che esso resti sempre saturo. La quantità elementare di calore che si deve fornire al vapore in questa trasformazione è

$$\delta Q = m_2 c \, dT = m_2 \left(c_P^v - \frac{q}{T}\right) dT.$$

Essendo $dS = \delta Q/T$, integrjamo, trascurando la dipendenza di q da T, e troviamo la corrispondente variazione d'entropia

$$\Delta_2 S = m_2 \left[c_P^v \ln \frac{T_2}{T_1} + q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right].$$

2. Stabilire l'espressione per l'entropia specifica di un vapore saturo assimilandolo ad un gas perfetto, trascurando la dipendenza di q dalla temperatura.

Risposta. $s = c_P^v \ln T + \frac{q}{T} + \text{costante}.$

§ 116. *Punti tripli e diagrammi di stato*

1. Supponiamo ora di avere le tre fasi di una sostanza chimicamente omogenea, che si trovano in equilibrio tra loro. Prendiamo come esempio un sistema composto da una fase solida, una liquida e dal suo vapore. Per l'equilibrio è necessario che siano verificate le tre condizioni:

$$\begin{aligned} \varphi_1(P, T) &= \varphi_2(P, T), \\ \varphi_2(P, T) &= \varphi_3(P, T), \\ \varphi_3(P, T) &= \varphi_1(P, T). \end{aligned} \tag{116.1}$$

La prima condizione esprime l'equilibrio tra il liquido ed il suo vapore, la seconda tra il liquido ed il solido, la terza tra la fase solida ed il vapore. Queste tre condizioni non sono indipendenti, ciascuna di esse è una conseguenza delle altre due. La prima equazione del sistema (116.1) rappresenta sul piano PT la curva d'equilibrio tra il gas ed il liquido, cioè la *curva d'evaporazione 12* (fig. 136). La seconda rappresenta la curva d'equilibrio tra le fasi solida e liquida *23* e si chiama *curva di fusione*. La curva di fusio-

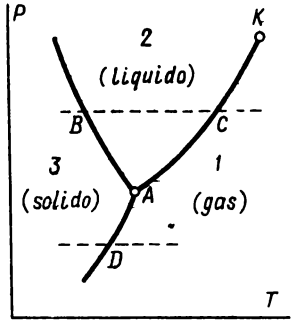

Fig. 136.

ne interseca quella d'evaporazione al punto A detto *punto triplo*. Nel punto A deve passare anche la *curva di sublimazione 31*, cioè la curva d'equilibrio tra le fasi solida e gassosa. Ciò segue direttamente dalla terza equazione della (116.1). Dunque, *tre fasi possono essere in equilibrio tra loro, in generale, in un solo punto, detto punto triplo, cioè per valori ben determinati di temperatura e pressione.*

Al punto triplo la curva di sublimazione *31* ha una pendenza più grande della curva d'evaporazione *12*. Infatti, le pendenze di queste curve sono determinate dalle equazioni di Clapeyron-Clausius

$$\frac{dP_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)}, \quad \frac{dP_{13}}{dT} = \frac{q_{13}}{T(v_1 - v_3)}.$$

I denominatori di queste espressioni sono praticamente uguali poiché si possono trascurare i volumi specifici delle fasi liquida e solida. Inoltre, al punto triplo, come conseguenza del primo principio della termodinamica, $q_{13} = q_{12} + q_{23}$. Quindi, $q_{13} > q_{12}$, e pertanto $\frac{dP_{13}}{dT} > \frac{dP_{12}}{dT}$.

Per l'acqua il punto triplo si trova all'incirca di 0,008° C al di sopra del punto di fusione a pressione atmosferica normale. La pressione al punto triplo è ~ 4,58 mm Hg. Il punto triplo dell'acqua è il principale punto di riferimento per la costruzione della scala termodinamica delle temperature di Kelvin, nonché della scala termometrica pratica internazionale di Celsius (si vedano i §§ 4, 6, 31).

2. Le curve d'evaporazione, di fusione e di sublimazione dividono il piano *TP* in tre regioni *1*, *2*, *3* (si veda la fig. 136). Ai punti della regione *1* corrisponde lo stato gassoso, alla *2* lo stato liquido ed alla *3* lo stato solido della sostanza. Il piano *TP* su cui vengono tracciate le tre curve d'equilibrio menzionate si chiama *diagramma di stato*. Un diagramma di stato permette di decidere quali trasformazioni di fase avranno luogo in un sistema dato. Supponiamo, ad esempio, che abbia luogo un riscaldamento a pressione costante. Sul diagramma di stato questa trasformazione è rappresentata da una retta orizzontale. Se questa retta passa al di sopra del punto triplo, ma al di sotto di quello critico essa interseca la curva di fusione nel punto *B* e nel punto *C* la curva d'evaporazione. Quindi, nel caso di riscaldamento, il corpo solido all'inizio fonderà (punto *B*) e poi il liquido prodotto evaporerà (punto *C*). Se, invece, la retta menzionata passa al di sotto del punto triplo, essa attraverserà solo la curva di sublimazione in un punto *D* in cui avviene il passaggio da solido a vapore, senza che compaia uno stato intermedio. Al § 104 (punto 4) è descritto un esperimento in cui l'anidride carbonica gassosa viene raffreddata per strozzatura e passa direttamente allo stato solido. Il solido così ottenuto non fonde, ma si trasforma direttamente in gas (sublima). Quest'effetto è dovuto al fatto che il punto triplo dell'anidride carbonica corrisponde ad una pressione superiore a quella atmosferica, alla quale si svolge l'esperimento. Per l'anidride carbonica la temperatura del punto triplo è uguale a − 56,6° C e la pressione a 4,8 atm, quindi a pressione atmosferica normale non può esistere anidride carbonica allo stato liquido, che può essere liquefatta solo aumentando la pressione.

3. Poniamoci ora il problema della possibilità di coesistenza di quattro o più fasi di una sostanza chimicamente omogenea. Per l'equilibrio è necessario che siano verificate sei equazioni del tipo (116.1), di cui solo tre sono indipendenti. Da un punto di vista geometrico il problema si riduce alla determinazione di un punto d'intersezione comune a tre curve d'equilibrio, che sono espresse ad esempio mediante le seguenti equazioni:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T),$$
$$\varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T),$$

$$\varphi_3(P, T) = \varphi_1(P, T).$$

Ma, in generale, tre curve s'intersecano in tre punti. L'intersezione in un punto è un caso eccezionale, che può essere praticamente trascurato. Fisicamente ciò significa che *quattro o più fasi di una sostanza chimicamente omogenea non possono essere in equilibrio tra loro a nessuna pressione e temperatura. Il numero massimo di fasi che possono coesistere in equilibrio non può essere superiore a tre.*

4. Se il numero di fasi in cui una sostanza chimicamente omogenea può esistere a valori di temperatura e di pressione diversi è superiore a tre, tutti gli stati d'equilibrio del sistema si possono rappresentare con un diagramma sul piano *TP*, detto come prima *diagramma di stato*. Il piano *TP* viene diviso in regioni. Ogni punto del piano *TP*, se non si trova sulla frontiera della regione, rappresenta uno stato monofase della sostanza. Le differenti regioni sono separate le une dalle altre da curve, ognuna delle quali è una *curva d'equilibrio* di due fasi presenti. Ogni punto sulla curva d'equilibrio rappresenta uno stato a due fasi le cui proporzioni in questo stato possono essere qualsiasi. Le curve d'equilibrio delle fasi possono intersecarsi a tre a tre in singoli punti. Questi sono i punti tripli, in cui si trovano in equilibrio le tre fasi aventi una frontiera comune.

Dal diagramma di stato, si può vedere quali sono gli stati d'equilibrio in cui può trovarsi la sostanza per fissati valori di temperatura e pressione, e quali trasformazioni di fase può subire in condizioni determinate. A titolo d'esempio nella fig. 137 è rappresentato, in forma semplificata, il diagram-

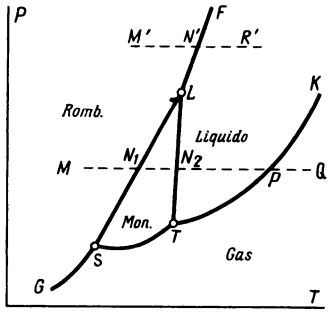

Fig. 137.

ma di stato dello zolfo. Lo zolfo può esistere in due modificazioni cristalline: monoclina e rombica. Conformemente a ciò nel diagramma di stato si hanno tre punti tripli, e cioè *S*, *T*, *L*. La regione della modificazione monoclina è limitata dal triangolo *STL*. La regione della modificazione rombica si trova al di sopra della curva *GSLF*. Prendiamo dei cristalli di zolfo rombici, a temperatura ambiente ed a pressione normale, e li riscaldiamo mantenendo costante la pressione. Questa trasformazione viene rappresentata

sul diagramma dalla retta orizzontale MN_1N_2Q. Nel punto N_1, in cui questa retta interseca la curva d'equilibrio tra due modificazioni cristalline, i cristalli rombici diventano monoclini (a pressione atmosferica al punto N_1 corrisponde la temperatura di 95,5°C). Al punto N_2 (alla temperatura di 119,2°C) i cristalli monoclini fondono. Al punto P (alla temperatura di 444,60°C) lo zolfo liquido comincia a bollire. Nel raffreddamento della sostanza le stesse trasformazioni avranno luogo nell'ordine inverso. Se prendiamo i cristalli rombici nello stato M' a pressione superiore a quella del punto triplo L (1280 atm), l'isobara $M'N'$ passa al di sopra di questo punto. Pertanto la trasformazione dei cristalli rombici in quelli monoclini non avrà luogo: i cristalli rombici al punto N' fonderanno subito.

5. Per concludere questo paragrafo facciamo la seguente osservazione. La curva d'evaporazione, come abbiamo visto, s'arresta al punto critico. Questo fatto rende possibile la transizione continua della sostanza dallo stato liquido a quello gassoso e viceversa; questa è una transizione che non è accompagnata da trasformazione di fase. Ciò è dovuto al fatto che la differenza tra il gas ed il liquido è puramente *quantitativa*: il gas e il liquido differiscono l'uno dall'altro solo dal ruolo più o meno notevole dell'interazione tra le molecole. Ma entrambi questi stati sono *isotropi* e sono caratterizzati dalla *stessa simmetria* della struttura interna. Un carattere assolutamente diverso compare tra le fasi cristallina e liquida (gassosa) o tra due fasi cristalline differenti. Queste fasi differiscono l'una dall'altra non solo in modo quantitativo, ma anche *qualitativo*, appunto dalla *simmetria della loro struttura interna*. Quando si parla di proprietà di simmetria, occorre sapere se essa esiste o no. Una proprietà di simmetria può apparire o sparire improvvisamente, per salti, e non in modo continuo. In ogni stato il corpo avrà un certo tipo di simmetria, e pertanto si può indicare a quale fase essa si riferisce. La curva d'equilibrio di queste fasi non può arrestarsi perciò in un punto isolato (critico). Questa curva può arrestarsi in un punto d'intersezione con un'altra curva d'equilibrio, o allontanarsi all'infinito.

Problema

Dimostrare che al punto triplo (fig. 137) vale la relazione

$$(v_1 - v_2)\frac{dP_{12}}{dT} + (v_2 - v_3)\frac{dP_{23}}{dT} + (v_3 - v_1)\frac{dP_{31}}{dT} = 0.$$

§ 117. *Ebollizione e surriscaldamento dei liquidi*

1. Se un liquido contenuto in un recipiente viene riscaldato a pressione costante, la formazione del vapore all'inizio ha un carattere calmo. Questo è dovuto al fatto che il vapore si forma solo sulla superficie libera del liqui-

do. Questo processo di formazione del vapore è detto *evaporazione* del liquido. Raggiunta una determinata temperatura, detta *temperatura d'ebollizione*, la formazione del vapore comincia ad aver luogo non solo sulla superficie libera. All'interno del liquido si formano, crescono e salgono in superficie bolle di vapore, trascinando il liquido stesso. Il processo di formazione del vapore diviene tumultuoso e si dice che il liquido è in stato d'ebollizione.

In sostanza, l'ebollizione è una forma particolare d'evaporazione. Un liquido non è mai fisicamente tutto omogeneo: in esso ci sono sempre bolle d'aria o di altri gas, spesso tanto piccole da non essere visibili ad occhio nudo. Sulla superficie di ogni bolla si svolge continuamente un processo di evaporazione del liquido e di condensazione del vapore, fino a che non si stabilisce un equilibrio dinamico in cui questi due processi di senso opposto si compensano l'uno con l'altro. In condizioni d'equilibrio meccanico, la somma delle pressioni d'aria e di vapore all'interno di una bolla deve essere uguale alla pressione all'esterno della bolla. La pressione esterna è composta dalla pressione atmosferica e da quella idrostatica del liquido circostante. Se riscaldiamo il liquido fino a una temperatura tale che la pressione di vapore saturo superi la pressione esterna, la bolla comincerà a crescere a causa dell'evaporazione del liquido sulla sua superficie interna e salirà in superficie per azione della forza d'Archimede. Il sistema a due fasi (liquido e bolle d'aria) diventa meccanicamente instabile e comincia il processo d'ebollizione. Il limite di stabilità è definito da una temperatura alla quale la pressione di vapore saturo è uguale alla somma delle pressioni atmosferica ed idrostatica al livello considerato: questa è la temperatura d'ebollizione.

2. A differenza della temperatura del punto triplo che per ogni sostanza è ben determinata, la temperatura d'ebollizione di un liquido dipende dalla pressione esterna: essa cresce all'aumentare della pressione esterna e decresce con la sua diminuzione. Ad esempio, si può far bollire l'acqua a temperatura ambiente. Per la dimostrazione un matraccio contenente acqua potabile viene posto sotto una cappa a vuoto collegata ad una pompa d'aria. Durante il pompaggio dell'aria, la pressione sulla superficie dell'acqua diminuisce e, raggiunto un determinato grado di rarefazione, essa comincia a bollire. Il calore necessario per la trasformazione del liquido in vapore è fornito dal liquido stesso e perciò quest'ultimo si raffredda. Nel caso di un lungo pompaggio l'acqua può congelare. Per accelerare la solidificazione, l'acqua viene versata in un recipiente piatto poco profondo, per aumentare la superficie di evaporazione; un altro metodo consiste nel porre sotto la cappa a vuoto, vicino al recipiente con l'acqua, dell'acido solforico concentrato, che assorbe il vapore d'acqua. Dopo una o due minuti di pompaggio l'acqua solidifica.

L'abbassamento della temperatura d'ebollizione di un liquido si può dimostrare anche senza usare la pompa da vuoto. Si prende un pallone di me-

die dimensioni, riempito a metà con acqua potabile. L'acqua viene fatta bollire per circa 15 minuti per permettere al vapore d'acqua formatosi di spostare tutta l'aria contenuta nel pallone. Poi si toglie il pallone dal fuoco, lo si chiude rapidamente con un tappo di caucciù e lo si posa, rovesciato, su un supporto a forma d'anello. Se sul pallone viene versata acqua fredda, una parte del vapore d'acqua si condensa in liquido, la pressione sulla superficie del liquido diminuisce e l'acqua comincia a bollire.

3. Da quanto detto sopra segue che l'ebollizione è possibile solo se all'interno del liquido ci sono bolle di gas. Se queste bolle non ci sono, cioè se il liquido è fisicamente omogeneo, l'evaporazione all'interno del liquido diventa impossibile, il che vuol dire che diventa impossibile l'ebollizione. Questo liquido può essere riscaldato fino a una temperatura superiore alla temperatura d'ebollizione. Un liquido fisicamente omogeneo, la cui temperatura alla pressione esterna data sia superiore alla sua temperatura d'ebollizione, si dice *surriscaldato*. Si può dare un'altra definizione. Si dice surriscaldato un liquido che si trova ad una pressione inferiore alla pressione del suo vapore saturo a una temperatura data. Sull'isoterma di Van der Waals (si veda la fig. 133) un liquido surriscaldato è rappresentato con i punti del segmento *LB*, poiché la pressione in questi punti è inferiore a quella sull'isoterma-isobara *LCG*, dove è uguale alla pressione del vapore saturo. Ogni liquido surriscaldato si trova in uno stato *metastabile* (poco stabile). Finché non ci sono germi di una fase di vapore più stabile, il liquido surriscaldato può esistere come un corpo fisicamente omogeneo; ma se questi germi, ad esempio le bolle d'aria, sono presenti, esso diventa instabile e si trasforma in vapore, che è la fase più stabile a questa temperatura.

L'acqua surriscaldata può essere ottenuta, ad esempio, in un matraccio di quarzo a pareti lisce. Il matraccio deve essere lavato con cura prima con acido solforico, oppure nitrico ed infine con acqua distillata. Dopo questa preparazione viene versata acqua distillata, dalla quale con una lunga ebollizione sia stata eliminata l'aria disciolta in essa. Fatto ciò, l'acqua dentro il matraccio può essere riscaldata fino ad una temperatura anche notevolmente superiore a quella d'ebollizione, e malgrado ciò non si avrà ebollizione, ma solo una intensa evaporazione dalla superficie libera. Solo di rado sul fondo del matraccio compare una bolla di vapore che cresce rapidamente, si stacca dal fondo e sale, aumentando di volume, alla superficie del liquido. Poi per un lungo periodo l'acqua resta calma. Se in quest'acqua introduciamo un germe di fase gassosa, ad esempio un po' di té, l'acqua comincia a bollire e la sua temperatura si abbassa rapidamente fino alla temperatura d'ebollizione. Quest'esperimento spettacolare ha il carattere di un'eruzione. Per il successo dell'esperimento è importante che le pareti del matraccio siano lisce. Ogni rugosità contribuisce alla formazione dei germi di fase gassosa. Da essi si staccano e salgono alla superficie bolle di vapore: l'acqua bolle dal fondo o dalle pareti del matraccio, e diventa difficile, se non impossibile, ottenere il suo surriscaldamento.

Sorge però una questione. Quale che sia il grado di purificazione dell'acqua, essa contiene sempre quantità infime d'aria sotto forma di bolle minuscole. Persino quando sono stati completamente eliminati i gas sciolti in essa, possono lo stesso formarsi all'interno del liquido bolle di vapore, dovute al meccanismo delle fluttuazioni. Ma perché in questo caso l'acqua può essere surriscaldata? La risposta a questa questione è data nei paragrafi che seguono.

Problema

Un bicchiere è riempito d'acqua fino ad un'altezza di 10 cm. Sul fondo vengono messi dei tubi capillari, chiusi ad un'estremità e pieni d'aria. Quando l'acqua bolle, sulle estremità aperte dei tubi si formano delle bollicine di vapore il cui diametro, all'istante del distacco, è 0,2 mm. Quale è la temperatura dell'acqua sul fondo del bicchiere durante l'ebollizione, se la pressione atmosferica è uguale a 760 mm Hg? La tensione superficiale dell'acqua bollente è 57 dine · cm^{-1} e la tensione di vapore d'acqua vicino a 100° C cresce di 2,7 cm Hg per grado.

Risposta. 100,59° C.

§ 118. *Dipendenza della pressione di vapore saturo dalla curvatura della superficie di un liquido*

1. Supponiamo di avere dei vasi comunicanti in cui viene versato un liquido. Uno dei recipienti sia stretto e l'altro largo (fig. 138,*a*). La superficie del liquido *AB* nel recipiente largo è praticamente piana, mentre nel re-

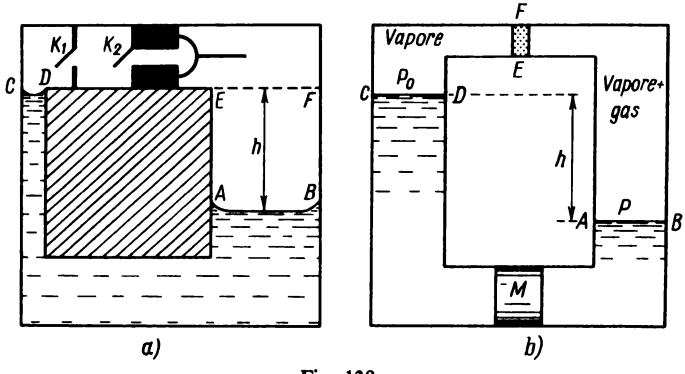

Fig. 138.

cipiente stretto il livello è più alto se il liquido bagna le pareti, e più basso nel caso contrario. Supponiamo che il liquido bagni le pareti (lo studio del caso contrario s'effettua esattamente nello stesso modo). Riuniamo le parti superiori dei vasi con un tubo cilindrico e mettiamo tutto il sistema in un

termostato che mantenga costante la temperatura. All'equilibrio la pressione di vapore saturo deve avere lo stesso valore in ogni punto alla stessa altezza. Se così non fosse, a causa della differenza di pressione il vapore si metterebbe in moto, e questo fatto potrebbe essere utilizzato per costruire un perpetuum mobile di seconda specie. Infatti, supponiamo che la pressione di vapore saturo sopra la superficie concava *CD* del liquido sia più grande di quella sul piano orizzontale *EF* che si trova allo stesso livello. Utilizziamo il dispositivo, il cui principio di funzionamento appare chiaro dalla fig. 138,*a*. Nell'istante iniziale, la valvola K_1 sia aperta e la valvola K_2 sia chiusa. Per ipotesi la pressione esercitata sul pistone da sinistra sia più grande di quella da destra. Sotto l'azione di questa differenza di pressione il pistone si sposta a destra e si può produrre un lavoro, ad esempio, sollevare un peso. Quando il pistone raggiunge la posizione limite a destra, chiudiamo la valvola K_1 ed apriamo la valvola K_2, questo provoca un processo privo di equilibrio in cui le pressioni di vapore da entrambi i lati del pistone diventano uguali. Finito questo processo, facciamo ritornare il pistone, con la valvola K_2 ancora aperta, nella posizione iniziale. Visto che le pressioni su entrambi i lati del pistone sono uguali, per farlo non è necessario fornire alcun lavoro supplementare. Chiudiamo poi la valvola K_2 ed apriamo la K_1. Raggiunto l'equilibrio, tutto il sistema ritornerà allo stato iniziale. Questo ciclo di trasformazioni ha come risultato un lavoro positivo eseguito dal sistema a spese del calore prelevato dal termostato. Ma questa è una trasformazione di Thomson-Planck, che è in contraddizione con il secondo principio della termodinamica. La contraddizione che abbiamo ottenuto dimostra che la pressione del vapore saturo sulla superficie concava *CD* non può essere più grande di quella al livello della superficie piana *EF*. Arriveremmo alla stessa contraddizione con il secondo principio della termodinamica, se avessimo supposto che la pressione sopra la superficie *CD* fosse inferiore a quella sopra il piano *EF*. Quindi, le pressioni debbono essere uguali.

Ma grazie all'azione della forza di gravità la pressione di vapore al livello del piano *EF* e, di conseguenza, anche la pressione P sulla superficie del liquido *CD* è inferiore alla pressione di vapore P_0 sulla superficie piana del liquido *AB*. Le pareti del recipiente, come tali, non possono, evidentemente, esercitare alcuna influenza diretta sulla pressione del vapore saturo. La causa diretta della variazione della pressione del vapore saturo è la curvatura della superficie del liquido. Quindi, siamo arrivati alla conclusione che *la pressione di vapore saturo sulla superficie concava di un liquido deve essere inferiore a quella sulla superficie piana*. Ragionando in modo analogo, arriviamo alla conclusione che *la pressione di vapore saturo al di sopra di una superficie convessa di un liquido è più grande di quella al di sopra di una superficie piana*.

2. La differenza di pressione è data dall'espressione $P_0 - P = \rho_v gh$, dove ρ_v è la densità del vapore ed h è la differenza tra i livelli del liquido nei

vasi comunicanti. Abbiamo trascurato la variazione di densità del vapore con l'altezza. Introducendo al posto della densità il volume specifico del vapore $v_v = 1/\rho_v$, otteniamo

$$P = P_0 - \frac{gh}{v_v}. \tag{118.1}$$

Non resta che calcolare h. Indichiamo con P' la pressione all'interno del liquido, sotto la superficie CD. Si ha allora $P_0 - P' = \rho_l gh = gh/v_l$, dove ρ_l e v_l sono rispettivamente la densità ed il volume specifico del liquido. In virtù della formula di Laplace $P' - P = \sigma K$, dove K è la curvatura della superficie CD. Per convenzione, la curvatura è positiva per una superficie convessa e negativa per una superficie concava. Eliminando P', troviamo

$$gh = v_l(P_0 - P - \sigma K). \tag{118.2}$$

Sostituendo quest'espressione nella (118.1), otteniamo

$$P = P_0 + \frac{v_l}{v_v - v_l}\sigma K. \tag{118.3}$$

Questa formula è detta *formula di William Thomson* ed è valida non solo nel caso in cui i raggi di curvatura R_1 e R_2 abbiano lo stesso segno, cioè per superfici convesse e concave, ma persino quando i raggi di curvatura hanno segni contrari. Per dimostrarlo, è sufficiente sostituire nel nostro ragionamento il recipiente stretto a pareti omogenee con un vaso le cui pareti sono fatte con materiali diversi, che il liquido bagna o non bagna.

3. Se la curvatura diventa molto grande, non si può più trascurare la variazione della densità di vapore con l'altezza. In questo caso invece della formula (118.1) deve essere utilizzata la formula barometrica

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}. \tag{118.4}$$

Ma come prima si può trascurare la variazione della densità del liquido. Pertanto, eliminando gh dalle (118.2) e (118.4), otteniamo

$$\ln\frac{P_0}{P} = \frac{\mu v_l}{RT}(P_0 - P - \sigma K). \tag{118.5}$$

Se $|P - P_0| \ll P_0$, la formula (118.5) si riduce alla formula più semplice (118.3). Possiamo facilmente rendercene conto con l'aiuto della formula $\ln(1 + x) = x$ (per $|x| \ll 1$), utilizzando anche la relazione $v_v = RT/(\mu P)$.

Nell'altro caso limite, in cui si verificano le condizioni

$$|\sigma K| \gg |P - P_0|, \tag{118.6}$$

$$\frac{\mu v_l}{RT}|P - P_0| \ll 1, \tag{118.7}$$

la formula (118.5) diventa

$$P = P_0 e^{\frac{\mu v_l}{RT}\sigma K}. \tag{118.8}$$

A titolo d'esempio, calcoliamo la pressione di vapore d'acqua saturo sulla superficie di una goccia d'acqua sferica di raggio $R = 10^{-5}$ cm (una gocciolina di nebbia) a 20°C. A questa temperatura per l'acqua abbiamo $\sigma = 72{,}7$ dine $\cdot$ cm^{-1}, $v_l = 1{,}002$ cm$^3 \cdot$ g^{-1}, $P_0 = 17{,}5$ mm Hg $= 2{,}34 \cdot 10^4$ dine $\cdot$ cm^{-2}. Per il volume specifico del vapore d'acqua otteniamo $v_v = RT/(\mu P_0) = 5{,}77 \cdot 10^4$ cm$^3 \cdot$ g^{-1}. La curvatura della goccia è $K = 2/R = 2 \cdot 10^5$ cm^{-1}. Sostituendo questi dati nella formula (118.3), otteniamo

$$P - P_0 = 252 \text{ dine} \cdot \text{cm}^{-2} \approx 0{,}19 \text{ mm Hg}.$$

Nel caso considerato la condizione $|P - P_0| \ll P_0$ è bene verificata, il che giustifica l'utilizzazione della formula (118.3). Dunque, la pressione di vapore saturo sulla superficie di una gocciolina di nebbia è all'incirca dell'1% più grande di quella al di sopra di una superficie piana.

Consideriamo ora una goccia d'acqua di raggio $R = 10^{-7}$ cm. Per questa goccia la formula (118.3) è inapplicabile ed è necessario utilizzare la formula (118.8) che dà $P/P_0 \approx 2{,}9$. La pressione su una superficie convessa è circa tre volte più grande di quella su una superficie piana. Tuttavia, il calcolo riportato deve essere considerato solo una stima, poiché il raggio della goccia è dello stesso ordine di grandezza del raggio d'azione delle forze molecolari. In queste condizioni si dovrebbe tener conto della dipendenza della tensione superficiale σ dalla curvatura della superficie, il che non è stato fatto.

4. Il metodo esposto può anche essere applicato alla soluzione di problemi analoghi a quello risolto in questo paragrafo. Supponiamo, ad esempio, che la superficie di un liquido si trovi sotto la pressione Π di un gas inerte. Determiniamo la dipendenza della pressione di vapore saturo P del liquido dalla pressione Π. A questo scopo prendiamo i recipienti comunicanti rappresentati nella fig. 138,*b*. Supponiamo che la parete di separazione semipermeabile *EF* lasci passare liberamente le molecole del vapore, ma trattenga le molecole del gas inerte. Il pistone *M* può spostarsi a destra ed a sinistra. Esso non permette al gas, che si scioglie nel recipiente di sinistra, di passare in quello di destra. Tutto il sistema è messo in un termostato la cui temperatura è mantenuta costante. Se le pressioni di vapore saturo da opposti lati della parete *EF* fossero differenti, si potrebbe realizzare un perpetuum mobile di seconda specie. Ragionando come prima, possiamo scrivere

$$\Pi + P - P_0 = \frac{gh}{v_l}, \quad P - P_0 = \frac{gh}{v_v},$$

dove P_0 è la pressione di vapore saturo sulla superficie *CD* del liquido, P quella sulla superficie *AB* soggetta alla pressione Π. Eliminando gh, otteniamo

$$P = P_0 + \frac{v_l}{v_v - v_l}\Pi.$$

Questa formula è del tutto analoga alla formula (118.3). Se per la dimostrazione avessimo utilizzato la formula barometrica, avremmo ottenuto una espressione del tipo (118.5). L'aumento della pressione di vapore saturo con il crescere della pressione esterna Π può essere interpretato come segue. Con il crescere di Π cresce la contropressione del liquido e con essa anche il numero di molecole di liquido che urtano contro la sua superficie. Quindi, deve crescere anche il numero di molecole che passano dal liquido al vapore.

Problemi

1. La nebbia è composta di goccioline d'acqua di raggio $R = 0{,}0005$ mm. Quale dev'essere il grado di soprasaturazione del vapore d'acqua nello spazio circostante, la cui temperatura è 10°C, perché le goccioline siano in equilibrio con il vapore? La tensione del vapore saturo a 10°C è uguale a 9,2 mm Hg, la tensione superficiale dell'acqua è $\sigma = 70$ dine/cm.

Risposta. $P - P_0 = \dfrac{\rho_v}{\rho_l}\dfrac{2\sigma}{R} = 0{,}02$ mm Hg.

2. Una goccia d'acqua di raggio $r = 2$ mm si trova in un'atmosfera di vapore d'acqua saturo alla temperatura $t = 20$°C. Quante molecole al secondo evaporano all'istante iniziale dalla superficie dell'acqua? La densità del vapore d'acqua saturo a 20°C è $\rho = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3, la tensione superficiale $\sigma = 72{,}5$ dine/cm.

Risposta. $n = 4\pi\sigma r N \dfrac{\rho_v}{\rho_l}\sqrt{\dfrac{2}{\pi\mu RT}} = 2{,}2 \cdot 10^{15}$ molecole s^{-1}. (N è il numero di Avogadro, μ il peso molecolare dell'acqua. Abbiamo trascurato la densità del vapore rispetto alla densità del liquido.)

3. Calcolare la durata di evaporazione di una goccia d'acqua sferica di raggio iniziale $a_0 = 1$ mm in un'atmosfera d'aria avente un'umidità relativa $f = 40\%$, alla temperatura $t = 20$°C. La densità del vapore d'acqua saturo su una superficie piana a questa temperatura è $\rho_{sat} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3, il coefficiente di diffusione del vapore $D = 0{,}22$ cm^2/s.

Soluzione. La massa di vapore che si diffonde ogni secondo attraverso una superficie sferica di raggio r concentrica alla superficie della goccia è uguale a $m = -D \cdot 4\pi r^2 d\rho/dr$, dove ρ è la densità del vapore. In regime permanente questa quantità non dipende dal raggio r. Ciò porta all'equazione $r^2 d\rho/dr = -A$, dove $A = m/(4\pi D)$. Integrando otteniamo $\rho = A/r + \rho_\infty$, dove ρ_∞ è la densità del vapore a distanza infinita dalla goccia. La quantità A deve verificare la condizione che per $r = a$ (a è il raggio della goccia, variabile nel tempo) il vapore deve essere saturo. Questo dà

$$\rho = (\rho_{sat} - \rho_\infty)\frac{a}{r} + \rho_\infty, \tag{118.9}$$

$$m = 4\pi D a(\rho_{sat} - \rho_\infty). \tag{118.10}$$

Sostituendo quest'ultima espressione nell'equazione $m = -\dfrac{4\pi}{3}\rho_l \dfrac{da^3}{dt}$, otteniamo

$$a\frac{da}{dt} = -\frac{D}{\rho_l}(\rho_{sat} - \rho_\infty).$$

Trascurando la dipendenza di ρ_{sat} dalla curvatura della superficie della goccia, troviamo dopo integrazione

$$a^2 = -\frac{2D(\rho_{sat} - \rho_\infty)}{\rho_l}t + a_0^2. \tag{118.11}$$

La goccia evapora in un tempo

$$t = \frac{\rho_l a_0^2}{2D(\rho_{sat} - \rho_\infty)} = \frac{\rho_l a_0^2}{2D(1 - f)\rho_{sat}} \approx 37 \text{ min}.$$

4. Risolvere il problema precedente per una goccia di raggio iniziale $a_0 = 0{,}1$ mm, supponendo che l'aria sia satura di vapore d'acqua.

Soluzione. Introducendo nella formula (118.10) al posto della densità del vapore la sua pressione, otteniamo

$$m = \frac{4\pi D a \mu}{RT} [P_{\text{sat}}(a) - P_\infty].$$

Se al denominatore della formula di Thomson (118.3) si trascura v_l, otteniamo $P_{\text{sat}} - P_\infty = \frac{2\sigma}{a}\frac{\rho_v}{\rho_l} = \frac{2\sigma}{a}\frac{\rho_\infty}{\rho_l}$. Questo ci dà

$$m = \frac{8\pi D \mu \sigma \rho_\infty}{RT\rho_l}.$$

La quantità m non dipende dalle dimensioni della goccia e pertanto

$$t = \frac{\frac{4\pi}{3}\rho_l a_0^3}{m} = \frac{RT\rho_l^2 a_0^3}{6D\mu\sigma\rho_\infty} \approx 225 \text{ ore}.$$

§ 119. *Stati metastabili*

1. Ora è facile capire perché si può surriscaldare un liquido persino se esso contiene bollicine di gas o di vapore del liquido stesso. Per il surriscaldamento è necessario soltanto che le bollicine siano sufficientemente piccole. Supponiamo che la bolla sia così piccola che la pressione di vapore saturo all'interno sia notevolmente più piccola di quella su una superficie piana del liquido alla stessa temperatura. Se la bolla è costituita dal vapore, essa sarà compressa dalla pressione idrostatica del liquido circostante ed infine scompare, persino nel caso in cui la temperatura del liquido sia notevolmente superiore a quella d'ebollizione. Se invece la bolla è di un gas, per la stessa ragione essa non potrà aumentare il suo volume per evaporazione del liquido. Ne segue che le bolle troppo piccole non sono efficaci come germi d'evaporazione. Per far bollire un liquido ad una data temperatura, è necessario che le dimensioni delle bolle non siano inferiori ad un limite determinato.

2. La situazione è la stessa se si tratta di vapore soprasaturo. Anche questo è uno stato metastabile delle sostanze. Sulla isoterma di Van der Waals ad esso corrisponde il segmento AG (si veda la fig. 133). La pressione P del vapore soprasaturo è più grande di quella del vapore saturo alla stessa temperatura. Supponiamo che nel vapore soprasaturo si formino goccioline di liquido dovute, ad esempio, a fluttuazioni termiche. Se le loro dimensioni sono inferiori ad un limite determinato, esse evaporano. Infatti, la pressione del vapore che si trova in equilibrio con una goccia liquida, è tanto più grande quanto più piccolo è il suo raggio. Se questa pressione è più grande di P, la goccia evapora e scompare. Le gocce troppo piccole non sono efficaci come centri di condensazione. La goccia cresce, e quindi il vapore può condensare in liquido, se la pressione d'equilibrio del vapore sulla

superficie è inferiore alla pressione del vapore soprasaturo circostante. Ciò avviene per gocce sufficientemente grandi. Alla condensazione contribuisce la presenza di polvere e di altre particelle fini nel vapore soprasaturo. Infatti una goccia di liquido, formatasi su un granellino di polvere, non avrà forma sferica: la sua forma è determinata dalla forma e dalle dimensioni del granellino di polvere stesso. In virtù di questo fatto la curvatura della superficie d'una goccia, persino per dimensioni molto piccole di quest'ultima, può essere poco importante. Queste gocce sono centri di condensazione efficaci.

Centri di condensazione ancor più efficaci sono particelle elettricamente cariche o ioni. Quando una sfera conduttrice è carica d'elettricità, le cariche elettriche, per repulsione reciproca, si portano sulla superficie della sfera dove continuano a respingersi. Dunque, le cariche superficiali sono soggette all'azione di forze dirette verso l'esterno della sfera. Queste forze, come sarà dimostrato nella teoria dell'elettricità (volume III del nostro corso), agiscono anche alla superficie di una sfera dielettrica carica, anche se le cariche elettriche sono distribuite non sulla superficie, ma nel volume. Queste forze di repulsione esistono anche nel caso di una goccia elettricamente carica. Esse sono dirette nel senso inverso rispetto alle forze di pressione capillare di Laplace dovute alla curvatura della superficie. Quindi, l'influenza di una carica su una goccia equivale a una diminuzione della tensione superficiale. Di conseguenza, la pressione del vapore saturo su una goccia carica elettricamente è inferiore a quella su una goccia non carica delle stesse dimensioni. Questa è la ragione per cui la presenza di cariche elettriche sulle gocce favorisce la condensazione del vapore.

3. Il vapore d'acqua soprasaturo, come è stato dettagliatamente spiegato nel § 115, può essere ottenuto con una dilatazione adiabatica rapida eseguita con dell'aria umida. Questo principio è utilizzato in uno dei principali strumenti della fisica nucleare e della fisica delle particelle elementari, la *camera di Wilson*. La camera di Wilson è costituita da un volume ermeticamente chiuso riempito di gas che non liquefa (elio, argo, azoto ecc.) e di vapore saturo di un liquido appropriato (acqua, alcool etilico ecc.). Una delle pareti della camera è mobile (pistone o diaframma elastico) e questo permette di modificare il volume utile della camera. Eseguendo una dilatazione adiabatica, nella camera si produce il vapore soprasaturo di un liquido che non condensa poiché non ci sono centri di condensazione. Se, però, attraverso il vapore facciamo passare una particella carica, lungo la sua traiettoria si producono molti ioni su cui il vapore soprasaturo condensa nella forma di piccole gocce di dimensioni visibili. La successione delle goccioline costituisce la *traccia* della traiettoria delle particelle ionizzanti. Queste tracce possono essere illuminate e fotografate. L'esame dei parametri di una traccia (lunghezza, curvatura in presenza di un campo magnetico, deviazione dalla traiettoria rettilinea dovuta alla diffusione della particella ionizzante, numero di gocce per unità di lunghezza di traccia, ecc.) permette

di ottenere informazioni sulla natura e sulle proprietà delle particelle che attraversano la camera di Wilson.

4. Anche lo stato di surriscaldamento dei liquidi è utilizzato per osservare le tracce delle particelle ionizzanti. Su quest'effetto è basato il principio di funzionamento della *camera a bolle* costruita da D.A. Glaser nel 1952. Il liquido contenuto nella camera a bolle si trova ad una temperatura superiore alla temperatura d'ebollizione. Per impedirne l'ebollizione il liquido è sottoposto ad una forte pressione trasmessa da un pistone mobile o da una membrana elastica in contatto con il liquido. Per portare la camera in condizioni di funzionamento, si riduce bruscamente la pressione applicata. Il liquido passa allora ad uno stato di surriscaldamento e può sussistere qualche tempo in questo stato metastabile. Se in quest'intervallo di tempo la camera viene attraversata da una particella ionizzante, essa provocherà una brusca ebollizione del liquido in una regione molto stretta lungo la sua traiettoria, che risulta quindi definita da una catena di bolle di vapore. Questo effetto trova spiegazione nel fatto che la particella ionizzante lungo la traiettoria perde energia, che essenzialmente è convertita in calore. Essendo il liquido surriscaldato, questo calore supplementare è sufficiente per produrre un gran numero di bolle sulla traiettoria della particella. Uno dei vantaggi più importanti della camera a bolle è la grande densità del corpo di lavoro (liquido e non gas, contenuto nella camera); questo permette di ottenere un gran numero di interazioni della particella con i nuclei del corpo di lavoro. I liquidi utilizzati nelle camere a bolle sono idrogeno liquido, propano liquido, freon, elio liquido, CO_2, ecc.

5. I liquidi surriscaldati ed i vapori soprasaturi non sono i soli stati metastabili delle sostanze. Altri esempi sono i *liquidi soprafusi* e numerose modificazioni cristalline metastabili dei solidi. Prendiamo, ad esempio, dell'acqua, accuratamente purificata da possibili contaminazioni e raffreddiamola a pressione costante evitando con cura ogni vibrazione meccanica. L'acqua resterà liquida fino alla temperatura $-10°$ C ed anche oltre. Se, però, introduciamo nell'acqua dei cristallini di ghiaccio (che fungono da germi di cristallizzazione) o scuotiamo il recipiente contenente l'acqua, ha luogo una rapida solidificazione, ed inoltre la temperatura cresce bruscamente fino a 0° C. Un liquido raffreddato ad una temperatura inferiore a quella di solidificazione è detto *liquido soprafuso*. Questo liquido rappresenta una fase meno stabile della fase cristallina alla stessa temperatura e pressione. Pertanto, se il liquido contiene impurità, che possono fungere da germi di cristallizzazione, la soprafusione non si osserva. Raffreddando un liquido, la cristallizzazione comincia alla temperatura di fusione corrispondente alla pressione alla quale si trova il liquido. (Questo non è del tutto esatto poiché la temperatura di cristallizzazione dipende dalle dimensioni e dal tipo dei germi.)

La velocità di cristallizzazione di un liquido soprafuso, in presenza di germi, dipende fortemente dalla temperatura. Quando la temperatura

scende al di sotto del punto di fusione, la velocità di cristallizzazione prima cresce, raggiunge un massimo e poi diminuisce. Quando la soprafusione è molto spinta la velocità di cristallizzazione diventa praticamente nulla. Se un liquido è soprafuso in modo notevole, si ha la formazione spontanea dei germi di cristallizzazione. La velocità di formazione dei germi dapprima aumenta diminuendo la temperatura, raggiunge un massimo e tende a zero con l'ulteriore diminuzione della temperatura. Di solito il massimo della velocità di formazione spontanea dei germi si trova a temperatura inferiore a quella che corrisponde al massimo della velocità di cristallizzazione.

Lo zucchero fuso ed il miele sono liquidi soprafusi, ma poiché la velocità di cristallizzazione è piccola, il processo di cristallizzazione si svolge molto lentamente. Il miele e la marmellata depongono dei grani di zucchero, cioè cristallizzano. Molti corpi, che correntemente vengono considerati dei solidi, non possiedono una struttura interna cristallina e sarebbe più corretto considerarli come liquidi soprafusi. Tali sono l'asfalto, la pece, il vetro, diverse masse plastiche ecc. I corpi solidi veri e propri sono quelli che hanno una struttura cristallina. Nel vetro la soprafusione è tanto grande che praticamente non si ha né formazione di germi, né cristallizzazione a partire da germi preesistenti. Ma anche in questo caso si svolge un processo di cristallizzazione, benché in modo molto lento. Esso si conclude solo dopo molte decine di anni con il risultato che il vetro può diventare opaco (*devetrificazione*).

Un esempio efficace che illustra il ruolo dei germi di cristallizzazione nelle trasformazioni polimorfe è l'effetto detto « *peste dello stagno* ». Si conoscono due varietà allotropiche dello stagno solido: lo stagno comune o bianco, e quello grigio (sotto forma di polvere). A pressione atmosferica queste modificazioni sono in equilibrio alla temperatura di 18°C. Al di sopra di 18°C è più stabile lo stagno bianco, al di sotto di 18°C quello grigio. Dopo aver sopportato temperature molto basse, gli oggetti di stagno, se contengono germi di cristallizzazione, possono trasformarsi in polvere quando la temperatura risale. Proprio quest'effetto viene chiamato peste dello stagno. Esso è molto raro poiché di solito tali germi non sono presenti e spontaneamente essi si formano solo a temperature molto basse. I germi esistenti sono inerti finché c'è un gran freddo, poiché la velocità di trasformazione è infima. Ma all'aumentare della temperatura la velocità di trasformazione cresce molto ed un oggetto di stagno può trasformarsi in polvere. La velocità di trasformazione dello stagno bianco in quello grigio (in presenza di germi) è massima vicino a 0° C e diminuisce rapidamente a temperature più basse.

A volte, dopo un inverno molto rigido, quando la temperatura tende a risalire, vengono osservate le « epidemie » di peste dello stagno. Ciò è stato, ad esempio, osservato alla fine del secolo scorso a Pietroburgo. In un magazzino di uniforme militari c'era una grande riserva di bottoni, che a quel tempo venivano prodotti con stagno bianco. Il magazzino non era ri-

scaldato, i bottoni si sono « raffreddati » e si sono « ammalati » di « peste dello stagno ». Prima alcuni bottoni diventarono più scuri perdendo presto lo splendore e dopo qualche giorno si sono trasformati in polvere. I bottoni « ammalati » contagiavano i loro vicini fatti di stagno bianco. La malattia si propagava velocemente ed in pochi giorni le montagne di bottoni di stagno lucidi si trasformarono in un mucchio di polvere grigia.

La peste dello stagno fu una delle principali cause della rovina della spedizione antartica di Robert Scott (1868-1912). I recipienti contenenti il combustibile erano di stagno e si distrussero, e così la spedizione fu privata di fuoco. Raggiunto il polo Sud, la spedizione non potè fare ritorno.

Problema

Quando una particella ionizzante attraversa un liquido surriscaldato, lungo la sua traiettoria si formano piccolissime bollicine di vapore. Le bolle il cui raggio è più grande del « raggio critico » R_{cr}, crescono rapidamente fino a dimensioni visibili, mentre le bolle di dimensioni più piccole vengono distrutte dalle forze di tensione superficiale. Calcolare il valore di R_{cr} per il propano liquido (C_3H_8), se nella camera esso è ad una pressione $P_l = 5$ atm ed alla temperatura $T = 328$ K. La pressione di vapore saturo del propano a questa temperatura è $P_v = 15$ atm, la tensione superficiale è $\sigma = 4{,}46$ dine $\cdot$ cm^{-1}.

Risposta. $R_{cr} = \dfrac{2\sigma}{P_v - P_l} = 9 \cdot 10^{-7}$ cm. È facile dimostrare che nel problema considerato l'influenza della curvatura della superficie della bolla sulla pressione di vapore saturo è trascurabile.

§ 120. *Trasformazioni di fase di seconda specie*

1. Ogni trasformazione di fase è accompagnata da brusche variazioni, a salti, di certe proprietà caratteristiche delle sostanze. Il potenziale termodinamico specifico $\varphi(T, P)$ resta continuo per qualsiasi trasformazione (si veda il § 112), ma le sue derivate possono presentare delle discontinuità. *Le trasformazioni di fase nelle quali le derivate prime della funzione $\varphi(T, P)$ variano a salti, sono dette trasformazioni di fase di prima specie. Le trasformazioni di fase nelle quali le derivate prime della stessa funzione restano continue e le derivate seconde variano a salti, si chiamano trasformazioni di fase di seconda specie.*

Consideriamo prima le trasformazioni di fase di prima specie. Essendo

$$s = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_P, \qquad v = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial P}\right)_T, \tag{120.1}$$

tali trasformazioni sono caratterizzate da variazioni a salti dell'entropia specifica s, del volume specifico v, oppure di entrambe queste grandezze simultaneamente. La variazione a salti dell'entropia specifica indica che la trasformazione di fase è accompagnata da una produzione o da un assorbi-

mento di calore (ad esempio, calore di fusione, d'evaporazione o di sublimazione). La quantità di calore q, che si deve fornire all'unità di massa di una sostanza per assicurare la sua trasformazione quasi-statica dallo stato 1 allo stato 2, è data dall'espressione

$$q = T(s_2 - s_1). \tag{120.2}$$

Tutte le trasformazioni di fase che abbiamo finora esaminato (fusione, evaporazione, sublimazione, cristallizzazione) sono accompagnate da uno sviluppo o da un assorbimento di calore e perciò si riferiscono a trasformazioni di prima specie.

Consideriamo ora trasformazioni di fase di seconda specie. Dalle formule (120.1) segue che per queste trasformazioni le grandezze s e v restano continue. Ciò significa che *le trasformazioni di fase di seconda specie non sono accompagnate da sviluppo o assorbimento di calore, e neppure dalla variazione del volume specifico della sostanza. Le trasformazioni di fase rendono discontinue tutte o alcune derivate seconde del potenziale termodinamico specifico*. Per ogni fase queste derivate sono continue e possono essere rappresentate nella seguente forma:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T},$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T\,\partial P} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P\,\partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

Esse subiscono discontinuità solo nelle trasformazioni di fase. Da queste formule si vede che *le trasformazioni di fase di seconda specie sono accompagnate da variazioni a salti di una o più delle seguenti grandezze*: 1) *del calore specifico* c_P, 2) *del coefficiente di dilatazione termica* $\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, 3) *del coefficiente isotermo di compressibilità della sostanza* $\gamma = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$.

2. Alle trasformazioni di fase di seconda specie appartiene, ad esempio, la trasformazione del ferro, del nichel, del cobalto o di una lega magnetica dallo *stato ferromagnetico* in quello *paramagnetico*. Questa trasformazione avviene quando il materiale raggiunge una temperatura determinata detta temperatura o *punto di Curie*. Si conoscono trasformazioni di fase analoghe, durante le quali cambiano le proprietà dielettriche delle sostanze, per riscaldamento e raffreddamento, ad esempio, il *sale di Seignette* e molte altre sostanze *ferroelettriche*. La temperatura a cui avvengono queste trasformazioni si dice punto di Curie. Una trasformazione di fase di secon-

da specie è quella subita da molti metalli e leghe nella transizione allo *stato superconduttore*. Questa trasformazione avviene a temperature vicine allo zero assoluto, ed è caratterizzata da un salto della resistenza elettrica che scende fino a zero. Il fenomeno è detto *superconduttività*. Tutti questi fenomeni saranno descritti nel volume III.

Un notevole esempio di trasformazione di seconda specie è la trasformazione dell'elio liquido ordinario (del cosiddetto elio I) in un'altra varietà liquida detta elio II. Il diagramma di stato dell'elio è rappresentato nella fig. 139. L'elio può esistere in fase gassosa e solida ed in due varietà liquide, I e II. La particolarità del diagramma di stato dell'elio è l'assenza della

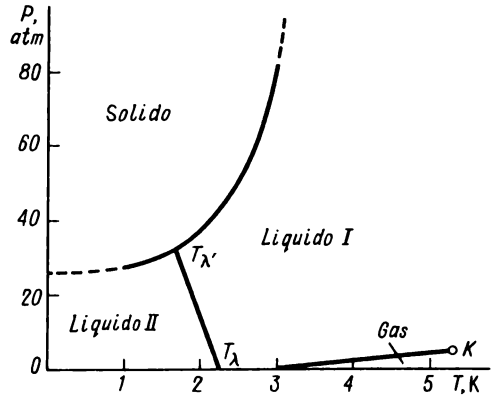

Fig. 139.

curva di sublimazione. Se raffreddiamo l'elio liquido I, ad una temperatura ben determinata (dipendente dalla pressione esterna), detta punto λ, esso subisce una trasformazione di seconda specie e passa allo stato d'elio II liquido. Questa varietà d'elio continua a restare liquida fino allo zero assoluto. Solo l'elio possiede questa proprietà, tutte le altre sostanze alla temperatura dello zero assoluto possono esistere solo allo stato solido.

Riportiamo i valori dei parametri dei principali punti caratteristici nel diagramma di stato dell'elio (fig. 139)

$$P_K = 1718 \text{ mm Hg}, \quad T_K = 5{,}20 \text{ K}, \quad T_{\lambda'} = 1{,}778 \text{ K},$$
$$P_{\lambda'} = 29{,}96 \text{ atm}, \quad T_\lambda = 2{,}186 \text{ K}, \quad P_\lambda = 38{,}3 \text{ mm Hg}.$$

L'elio II liquido possiede una notevole proprietà: la *superfluidità*. Questo fenomeno, scoperto da P.L. Kapitsa, consiste nel fatto che l'elio II liquido ha una viscosità uguale a zero. La proprietà di superfluidità è intimamente legata all'altra proprietà scoperta a bassissime temperature, la superconduttività. Quest'ultima può essere definita come la superfluidità del gas di elettroni nei metalli. La spiegazione di questi due fenomeni si fonda su concezioni quantistiche.

3. L'equazione di Clapeyron-Clausius (113.2), nel caso di trasformazioni di fase di seconda specie, perde ogni significato: il numeratore ed il denominatore del secondo membro s'annullano e l'equazione assume la forma indeterminata 0/0. Nelle trasformazioni di fase di seconda specie l'equazione di Clapeyron-Clausius deve essere sostituita con le *relazioni di Ehrenfest* (1880-1933) che dimostriamo.

Le relazioni di Ehrenfest sono una conseguenza della continuità dell'entropia specifica s e del volume specifico v nelle trasformazioni di fase di seconda specie. Se consideriamo l'entropia specifica s di una fase come funzione della temperatura e della pressione, il suo differenziale è esprimibile come

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP,$$

utilizzando le relazioni

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}, \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \tag{120.3}$$

si ottiene

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP. \tag{120.4}$$

Scriviamo questa relazione per ogni fase:

$$ds_1 = \frac{c_{1P}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dP,$$

$$ds_2 = \frac{c_{2P}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dP.$$

Prendiamo sulla curva d'equilibrio i punti di coordinate (T, P) e $(T + dT, P + dP)$. Allora la quantità dP/dT definisce la pendenza di questa curva. Inoltre, data la continuità dell'entropia specifica nelle trasformazioni di fase di seconda specie, si ha $ds_1 = ds_2$. Ne segue che

$$(c_{2P} - c_{1P}) \frac{dT}{T} = \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P\right] dP,$$

da cui si ottiene

$$\Delta c_P = T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{\partial T}, \tag{120.5}$$

dove Δc_P e $\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ rappresentano la variazione delle grandezze c_P e $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ nelle trasformazioni di fase. La relazione (120.5) rappresenta proprio la prima relazione di Ehrenfest.

La seconda relazione di Ehrenfest è dedotta in modo analogo, considerando l'entropia specifica s come funzione della temperatura e del volume specifico. Questa relazione ha la seguente forma:

$$\Delta c_v = -T\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dT}. \tag{120.6}$$

La terza relazione di Ehrenfest si deduce dalla condizione di continuità dell'entropia specifica, considerata come funzione di v e di P. Si trova dunque

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dP}. \tag{120.7}$$

Infine, la quarta relazione di Ehrenfest si deduce dalla condizione di continuità del volume specifico v, considerato come funzione di T e di P. Questa relazione si scrive

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}. \tag{120.8}$$

Le derivate dv/dT, dv/dP, dP/dT delle formule (120.6), (120.7) e (120.8) si rapportano alle corrispondenti curve d'equilibrio.

È però da notare che la classificazione di Ehrenfest delle trasformazioni di fase, e la teoria termodinamica che ne segue, sono valide solo in un dominio limitato. La classificazione si fonda sull'ipotesi che le derivate seconde del potenziale termodinamico nei punti di trasformazioni di fase restino *finite*. Ma la teoria e l'esperienza mostrano che questo non è sempre vero. Ad esempio, nel caso di transizione di una sostanza dallo stato ferromagnetico a quello paramagnetico o nella transizione opposta, nonché nelle transizioni elio I – elio II, il calore specifico c_P tende logaritmicamente all'infinito, mentre la temperatura tende alla corrispondente temperatura di transizione. E ciò, come si vede dalle formule (120.3), implica che le derivate $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_P$ tendono all'infinito. Ma la teoria di Ehrenfest è, evidentemente, valida per i fenomeni di superconduttività.

§ 121. *Stabilità dei liquidi e dei gas rispetto alla convezione*

1. Se un liquido (o un gas) che si trova nel campo di gravità viene riscaldato in modo non uniforme, il suo stato d'equilibrio meccanico dipende dalla ripartizione delle temperature. In generale, vi sarà una tendenza alla miscela (*convezione*) delle parti di liquido a differenti temperature. Supponiamo, per semplicità, che la temperatura del liquido vari solo con l'altezza e che il campo di gravità sia uniforme. Determiniamo le condizioni nelle quali non ci sarà convezione. Trascureremo i processi di conducibilità ter-

mica nel liquido, in modo che ogni spostamento di un elemento del liquido da una posizione ad un'altra può essere considerato come una trasformazione adiabatica in cui l'entropia non varia.

2. Allo stato d'equilibrio meccanico la temperatura T, il volume specifico v e la pressione P del liquido sono funzioni solo dell'altezza z al di sopra della superficie terrestre. Siano dv, dT, dP gli incrementi infinitesimi di v, T, P di un liquido a riposo quando l'altezza varia di dz. In virtù dell'equazione di stato queste grandezze sono legate dalla relazione

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \tag{121.1}$$

Supponiamo ora che per azione di una perturbazione infinitesima l'elemento di liquido sia stato spostato di dz verso l'alto. Visto che lo spostamento avviene in modo adiabatico, la variazione del volume specifico del liquido dovuta a questo spostamento si può scrivere

$$dv_{\text{ad}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT_{\text{ad}} + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP, \tag{121.2}$$

dove dT_{ad} e dP sono gli incrementi di temperatura e di pressione all'interno dell'elemento di liquido considerato. (Abbiamo omesso l'indice « ad » presso dP, perché l'incremento di pressione nell'elemento di liquido è uguale a quello del liquido circostante.) Se $dz > 0$, cioè se l'elemento di liquido si è realmente spostato verso l'alto, e $dv_{\text{ad}} > dv$, l'elemento spostato risulta essere relativamente più leggero del liquido circostante. Esso tende a salire ancora e l'equilibrio risulta instabile. Nel caso contrario, quando $dv_{\text{ad}} < dv$, la pressione del liquido circostante fa ritornare l'elemento nella posizione iniziale, cioè l'equilibrio è stabile. Utilizzando le espressioni (121.1) e (121.2) e dividendo la disuguaglianza per la quantità positiva dz, la condizione di stabilità dell'equilibrio si può scrivere nella seguente forma:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ad}} < \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dz}. \tag{121.3}$$

La condizione $dz > 0$ utilizzata nella deduzione può ora essere eliminata, poiché nella disuguaglianza (121.3) figurano solo le derivate $(dT/dz)_{\text{ad}}$ e dT/dz, i cui valori non dipendono dal segno di dz. Per la maggior parte dei corpi il coefficiente di dilatazione termica è positivo, ed al posto della condizione (121.3) si può scrivere una condizione più semplice

$$\frac{dT}{dz} > \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ad}}. \tag{121.3a}$$

Per i corpi con coefficiente di dilatazione termica negativo il segno della disuguaglianza deve essere invertito. Nel seguito si suppone che questo coefficiente sia positivo.

3. Dunque, quanto più grande è il gradiente di temperatura dT/dz, tanto più è sfavorita la convezione e tanto più stabile è l'equilibrio meccanico del liquido. Il limite inferiore di dT/dz, per il cui valore non vi è ancora convezione è il « *gradiente di temperatura adiabatico* » $(dT/dz)_{ad}$. Per eseguire il calcolo notiamo che in una trasformazione adiabatica l'entropia specifica s non varia. Considerando s come funzione di T e di P, possiamo scrivere

$$\left(\frac{ds}{dz}\right)_{ad} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dz} = 0.$$

Utilizzando le relazioni termodinamiche (120.3) e l'equazione dell'idrostatica $dP/dz = -\rho g = -g/v$, otteniamo

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{gT}{vc_P}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{121.4}$$

4. Per l'aria, assimilata ad un gas perfetto, il volume v è proporzionale alla temperatura T (per P = costante), e perciò $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v}{T}$. Questo ci dà

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{g}{c_P}. \tag{121.5}$$

Considerando l'aria come un gas biatomico, abbiamo, secondo la teoria classica dei calori specifici, $c_P = \frac{7}{2}\frac{R}{\mu}$, dove μ è il peso molecolare medio dell'aria ($\mu \approx 28{,}8$). La sostituzione dei valori numerici ci dà

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{2\mu g}{7R} = -9{,}7 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K/cm} \approx -10^{-2}\ \mathrm{K/m}.$$

Se la temperatura dell'aria aumenta con l'altezza, l'atmosfera è stabile dal punto di vista meccanico. Ma un equilibrio stabile è possibile anche nel caso in cui la temperatura dell'aria diminuisca con l'altezza, ma a condizione che quest'abbassamento non sia superiore ad un grado ogni cento metri circa.

5. Nell'esposizione che precede non abbiamo tenuto conto dell'influenza del vapore d'acqua che è sempre presente nell'atmosfera. Un interesse particolare riveste il caso in cui la temperatura dell'aria è molto inferiore a quella d'ebollizione dell'acqua. In queste condizioni la quantità di vapore d'acqua è relativamente piccola; la sua influenza sul valore del gradiente di temperatura adiabatico sarebbe piccola, se nelle trasformazioni adiabatiche non avvenisse la condensazione del vapore d'acqua. In realtà, se l'aria subisce un innalzamento adiabatico si raffredda, il vapore diventa saturo e

poi soprasaturo ed in conseguenza di ciò condensa sugli ioni, sui grani di polvere e su altri centri di condensazione. Quando ciò avviene, si libera il calore d'evaporazione. Questa circostanza modifica profondamente il problema.

Consideriamo una massa d'aria satura di vapore d'acqua. Indichiamo con m_a la massa dell'aria, m_v la massa del vapore e m_l la massa dell'acqua liquida. Nell'innalzamento adiabatico, l'entropia del sistema considerato resta costante:

$$m_a s_a + m_v s_v + m_l s_l = \text{costante}, \tag{121.6}$$

dove s_a, s_v, s_l sono rispettivamente le entropie specifiche dell'aria, del vapore acqueo e dell'acqua liquida. La quantità totale d'acqua resta costante: $m_v + m_l = \text{costante}$, cosicché $dm_l = -dm_v$. Se allo stato considerato tutta l'acqua esiste solo sotto forma di vapore saturo, possiamo porre $m_l = 0$, ma dm_l deve essere diversa da zero poiché, nell'innalzamento, il vapore d'acqua condensa in piccole gocce. Tenendone conto, otteniamo dalla (121.6)

$$m_a ds_a + m_v ds_v + (s_v - s_l) dm_v = 0.$$

Esprimiamo la differenza delle entropie in funzione del calore d'evaporazione specifico $q = T(s_v - s_l)$. La massa di vapore m_v, nel sistema in esame, dipende solo dalla temperatura T, cosicché $dm_v = \frac{dm_v}{dT} dT$. Per il differenziale dell'entropia specifica dell'aria ds_a, considerando l'aria come un gas perfetto, otteniamo la stessa espressione che per l'aria secca:

$$ds_a = \frac{c_{Pa}}{T} dT - \frac{v_a}{T} dP_a.$$

Un'espressione analoga può essere scritta per il vapore d'acqua; occorre però tener conto che la pressione del vapore saturo dipende solo dalla temperatura, e quindi

$$ds_v = \left[\frac{c_{Pv}}{T} - \frac{v_v}{T}\frac{dP_v}{dT}\right] dT.$$

Infine, applichiamo all'aria l'equazione dell'idrostatica: $dP_a = -\rho_a g\, dz = -\frac{g}{v_a} dz$. Tenendo conto di quanto esposto, otteniamo

$$\left[c_{Pa} + \frac{m_v}{m_a}\left(c_{Pv} - v_v \frac{dP_v}{dT} + \frac{q}{m_v}\frac{dm_v}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

In questa relazione m_a ed m_v si possono, evidentemente, sostituire con le densità dell'aria e del vapore d'acqua ρ_a e ρ_v. Dall'equazione di Clapey-

ron $\rho = \mu P/RT$, e perciò

$$\frac{m_v}{m_a} = \frac{\mu_v P_v}{\mu_a P_a},$$

$$\frac{1}{m_v}\frac{dm_v}{dT} = \frac{1}{\rho_v}\frac{d\rho_v}{dT} = \frac{T}{P_v}\frac{d}{dT}\left(\frac{P_v}{T}\right) = \frac{1}{P_v}\frac{dP_v}{dT} - \frac{1}{T}.$$

Dopo la corrispondente sostituzione si ottiene

$$\left[c_{Pa} + \frac{\mu_v P_v}{\mu_a P_a}\left(c_{Pv} - v_v\frac{dP_v}{dT} - \frac{q}{T} + \frac{q}{P_v}\frac{dP_v}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

Utilizziamo ora l'equazione di Clapeyron-Clausius nella forma semplificata:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{q}{Tv_v}.$$

Troviamo in definitiva

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = -\frac{g}{c_{Pa}}\cdot\frac{1}{1 + \frac{\mu_v P_v}{\mu_a P_a c_{Pa}}\left[c_{Pv} - \frac{2q}{T} + \frac{\mu_v}{R}\left(\frac{q}{T}\right)^2\right]}. \qquad (121.7)$$

Nella formula definitiva (121.7) abbiamo messo l'indice « ad » al gradiente di temperatura, omesso nei calcoli intermedi. I calori specifici dell'aria e del vapore vengono calcolati secondo la teoria classica, assimilando l'aria ad un gas perfetto biatomico ed il vapore acqueo ad un gas triatomico. Si ha allora

$$c_{Pa} = \frac{7R}{2\mu_a}, \qquad c_{Pv} = \frac{4R}{\mu_v}.$$

Teniamo poi presente che il fattore $-g/c_{Pa}$ rappresenta il gradiente di temperatura adiabatico per l'aria secca che indicheremo con $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad.sec}$. La formula (121.7) allora diventa

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} = f\cdot\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad.\,sec}, \qquad (121.8)$$

dove il coefficiente f è definito dall'espressione

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{8}{7}\frac{P_v}{P_a}\left[1 - \frac{q\mu_v}{2RT} + \left(\frac{q\mu_v}{2RT}\right)^2\right]. \qquad (121.9)$$

Le stesse formule possono essere utilizzate anche nei casi in cui nel raffreddamento il vapore d'acqua non condensa, ma si trasforma in ghiaccio. Soltanto in questi casi, q deve essere interpretato come calore di sublimazione, uguale alla somma dei calori d'evaporazione e di fusione.

6. Nella tabella 12 sono riportati i valori numerici del coefficiente f calcolati a diverse temperature per due valori della pressione totale $P_a + P_v = 760$ mm Hg e $P_a + P_v = 380$ mm Hg (altitudine sul livello del

Tavola 12

$P_a + P_v = 760$ mm Hg		$P_a + P_v = 760$ mm Hg		$P_a + P_v = 380$ mm Hg	
Temperatura	f	Temperatura	f	Temperatura	f
−30 °C	0,94	10	0,47	−30 °C	0,88
−25	0,91	15	0,40	−25	0,83
−20	0,86	20	0,33	−20	0,76
−15	0,81	25	0,28	−15	0,68
−10	0,74	30	0,23	−10	0,57
−5	0,65	40	0,16	−5	0,47
0	0,62	50	0,10	0	0,44
5	0,54				

mare ~5,5 km, se si pone che a $t = 0°$ C l'atmosfera della Terra è isoterma). Dalla tabella si vede quanto è importante l'influenza dell'umidità, se le trasformazioni adiabatiche dell'atmosfera sono accompagnate da condensazione o dal congelamento del vapore d'acqua.

La tabella mostra che, nel caso di un'adiabatica « umida », il raffreddamento adiabatico dell'aria varia con l'altezza di 2-3 volte più lentamente, che nel caso dell'aria secca. Questo determina la comparsa di venti secchi e caldi che soffiano dalle montagne (il *foehn*). In URSS i foehn sono frequenti nel Caucaso e nell'Asia Centrale. Supponiamo che una massa d'aria satura di vapore d'acqua passi al di sopra di una catena di montagne. Alzandosi l'aria si raffredda secondo una curva adiabatica « umida », cioè in modo relativamente lento, perché con l'ascesa aumenta sempre la condensazione ed il calore che si sviluppa rallenta il raffreddamento. Singole gocce d'acqua diventano sufficientemente grandi per cadere sulla superficie terrestre sotto forma di pioggia. In conseguenza di ciò la massa d'aria che valica la catena di montagne, risulta impoverita d'acqua. Scendendo nella valle questa massa si riscalda adiabaticamente, ed inoltre questo riscaldamento procede ancora secondo una curva adiabatica « umida », cioè lentamente, poiché una parte notevole di calore è stata fornita per far evaporare le nuvole ancora esistenti. Ma non appena evaporano le nuvole, l'ulteriore riscaldamento dell'aria comincerà ad effettuarsi secondo una curva adiabatica « secca », cioè rapidamente. L'aria impoverita d'umidità scende nella

valle notevolmente riscaldata. Quindi, le grandi catene di montagne sono linee di demarcazione delle condizioni meteorologiche. Le regioni sottoposte a correnti ascendenti d'aria umida sono zone piovose e quelle che si trovano dall'altro versante, dove l'aria è impoverita d'umidità e riscaldata da compressione adiabatica, sono regioni secche e povere di piogge. Come esempio si può citare la costa occidentale dell'America del Sud, dove predominano venti occidentali arricchiti d'umidità poiché soffiano dall'Oceano Pacifico. La stretta striscia di terra, situata ad occidente della Cordigliera, è molto piovosa, mentre le regioni che si trovano dall'altro lato di questa catena sono desertiche.

XI. SOLUZIONI

§ 122. *Nozioni generali*

1. *Sono dette soluzioni le miscele fisicamente omogenee di due o di più sostanze.* L'omogeneità fisica è realizzata con una miscelazione uniforme delle molecole. Da questo punto di vista le soluzioni differiscono dalle miscele meccaniche, nelle quali sono mescolate non le molecole, ma le particelle macroscopiche delle sostanze. Si chiama *solvente* la sostanza il cui contenuto nella soluzione è più elevato, le altre sostanze sono dette *soluti*. Le soluzioni si chiamano *deboli* o *diluite*, se il numero di molecole delle sostanze disciolte è molto piccolo rispetto al numero di molecole del solvente. Le soluzioni contenenti una frazione notevole di molecole di soluto si dicono *concentrate* e quelle contenenti ancor più molecole di solvente si chiamano *molto concentrate*.

2. Le soluzioni differiscono dai composti chimici per il fatto che, per formare tali composti, le sostanze reagenti debbono essere prese in proporzioni definite, mentre le quantità relative delle sostanze che formano le soluzioni possono variare entro limiti molto larghi. Tuttavia le soluzioni non sono miscele meccaniche di molecole differenti. A causa delle interazioni tra molecole, le soluzioni possono assomigliare ai composti chimici per certe loro proprietà. Ad esempio, quando si mescola alcool con dell'acqua, si osserva una diminuzione di volume. La preparazione di una soluzione è di regola accompagnata da sviluppo o da assorbimento di calore. L'effetto termico è detto positivo se la soluzione data porta ad uno sviluppo di calore, e negativo nel caso di un assorbimento di calore. La grandezza dell'effetto termico dipende non solo dalla quantità di soluto, ma anche dalla quantità di solvente. *S'intende generalmente per calore di soluzione la quantità di calore liberata o assorbita nella soluzione d'una mole di sostanza in una quantità di solvente tanto grande che un'addizione ulteriore di solvente non implica nessuno sviluppo o assorbimento di calore.* I seguenti dati permettono di avere un'idea della grandezza dell'effetto termico che accompagna la soluzione di alcune sostanze in acqua a 18°C ed a pressione atmosferica:

cloruro d'ammonio (NH_4Cl, sol.)	$-16{,}5\ kJ \cdot mole^{-1}$
nitrato d'ammonio (NH_4NO_3, sol.)	$-26{,}5\ kJ \cdot mole^{-1}$

idrossido di potassio (KOH, sol.) $+54{,}2\ kJ \cdot mole^{-1}$
acido solforico (H_2SO_4, liq.) $+74{,}5\ kJ \cdot mole^{-1}$

Questi valori non differiscono che di un ordine di grandezza circa dai calori delle reazioni chimiche (si veda il § 17).

Se un sale viene mescolato con della neve o con ghiaccio sminuzzato, si forma una soluzione. Questo processo è accompagnato da un forte raffreddamento. Utilizzando il cloruro di sodio NaCl si può ottenere un abbassamento di temperatura fino a $-21°C$, e con il $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ fino a $-55°C$. Quest'effetto è utilizzato nella tecnica frigorifera (si veda il § 105).

Nelle soluzioni diluite l'interazione tra le molecole delle sostanze disciolte non gioca un ruolo importante. Nella teoria quest'interazione è di solito trascurata, per le stesse ragioni invocate nella teoria dei gas perfetti. Ci interessano quindi solo le interazioni tra le molecole di solvente e di soluto.

Negli elettroliti le molecole delle sostanze disciolte sono completamente o parzialmente dissociate in ioni, e questo spiega la conducibilità elettrica degli elettroliti ed anche il fenomeno dell'elettrolisi.

In molte soluzioni liquide si osserva l'esistenza di *solvati*. Così si chiamano composti più o meno instabili di composizione variabile formati da molecole o ioni di soluto con molecole di solvente. Nelle soluzioni acquose i solvati sono detti *idrati*. I solvati e gli idrati si decompongono (si dissociano) e si riformano continuamente.

3. Le sostanze che formano una soluzione si dicono *componenti della soluzione*. Il contenuto relativo delle componenti d'una soluzione è caratterizzato dalle loro *concentrazioni*. Di solito vengono distinte *concentrazioni ponderali, molari* e *di volume. La concentrazione ponderale è il rapporto tra il peso della componente considerata ed il peso totale della soluzione*. Essa si esprime generalmente in per cento. Negli studi teorici è molto comoda la concentrazione molare, che è il *rapporto tra il numero di moli della componente considerata ed il numero totale di moli della soluzione. La concentrazione di volume d'una componente è la sua quantità (in grammi o in moli) per unità di volume della soluzione*.

§ 123. *Solubilità dei corpi*

1. Ogni sostanza si discioglie in un'altra in quantità tutt'altro che illimitata. *Una soluzione contenente la quantità massima di sostanza solubile è detta satura*. Se ad una soluzione satura addizioniamo una nuova porzione di sostanza solubile, la concentrazione della soluzione non varia. Si stabilisce invece un equilibrio termodinamico o statistico tra la sostanza solubile e la soluzione: il numero di molecole che passano dal corpo alla soluzione è in media uguale al numero di molecole che vanno in senso inverso. Il seguente esperimento permette di confermare il carattere statistico di questo

equilibrio. Se in un recipiente contenente una soluzione satura di NaCl introduciamo un grande blocco di forma irregolare di un cristallo di sale da cucina e manteniamo per un lungo periodo di tempo tutto il sistema ermeticamente chiuso a temperatura costante, si osserva che la forma del blocco si modifica (avvicinandosi a quella cubica caratteristica dei cristalli di NaCl), senza che la sua massa risulti variata.

Una soluzione è detta *non satura* se in essa la concentrazione di soluto è minore di quella della soluzione satura. Se invece la concentrazione è maggiore, la soluzione si dice *soprasatura*. Le soluzioni soprasature sono *metastabili*. In presenza di germi di sostanze disciolte la parte eccedente precipita e la soluzione diventa satura.

La concentrazione di una soluzione satura misura l'attitudine della sostanza considerata a sciogliersi in un solvente dato. Essa si chiama *solubilità*.

2. La solubilità dipende dalla temperatura. L'andamento di questa dipendenza è determinato dal segno dell'effetto termico della dissoluzione. Consideriamo un sistema in equilibrio costituito da una soluzione satura e la sostanza posta in soluzione. Se riscaldiamo questo sistema, l'equilibrio viene spostato. Secondo il principio di Le Chatelier-Braun, per ristabilire l'equilibrio nel sistema debbono avvenire delle trasformazioni che tendono a diminuire l'effetto di questo riscaldamento. Ne segue che se l'effetto termico che accompagna la dissoluzione è positivo, una parte della sostanza in soluzione deve precipitare. Se invece l'effetto termico è negativo, una parte di sostanza deve passare in soluzione. Dunque, *per le sostanze ad effetto termico positivo la solubilità diminuisce con il crescere della temperatura, e per le sostanze ad effetto termico negativo cresce con la temperatura*.

Quando un gas viene disciolto in un liquido o in un solido, le molecole passano dal gas, dove esse interagiscono debolmente tra loro, alla soluzione dove sono sottoposte ad intense forze d'attrazione da parte delle molecole del solvente. Di conseguenza l'effetto termico di soluzione dei gas è generalmente positivo, per cui *la solubilità dei gas (a pressione costante) deve diminuire quando la temperatura aumenta*.

3. Consideriamo un gas in equilibrio con la sua soluzione. Se aumentiamo la pressione del gas al di sopra della soluzione, l'equilibrio viene spostato. Il principio di Le Chatelier-Braun richiede che, per ristabilire l'equilibrio, comincino trasformazioni che facciano diminuire questa pressione. Una parte di gas deve passare in soluzione. Quindi, *per un aumento di pressione (a temperatura costante) la solubilità dei gas deve crescere, e con la diminuzione della pressione, deve diminuire*.

In condizioni di equilibrio statistico la velocità di passaggio delle molecole di un gas alla soluzione deve essere uguale a quella del processo inverso. La velocità del primo processo è proporzionale al numero di urti delle molecole contro la superficie della soluzione, cioè è proporzionale (a temperatura costante) alla pressione del gas al di sopra della soluzione. Per le

soluzioni deboli, la velocità di passaggio inverso, cioè il ritorno delle molecole del gas disciolto alla fase gassosa, è proporzionale alla concentrazione nella soluzione (proporzionale alla sua solubilità). Per le soluzioni forti questo risultato può essere inesatto a causa delle interazioni tra le molecole del gas stesso nella soluzione. Se la soluzione si trova in contatto con una miscela di gas, questo ragionamento è valido per ogni singolo gas. Dunque, *a temperatura costante la solubilità di un gas è proporzionale alla sua pressione parziale nella fase gassosa.* Questa legge è stata sperimentalmente stabilita nel 1803 dal chimico inglese William Henry (1775—1836). La *legge di Henry* è valida solo per soluzioni diluite, quando non vi sia interazione chimica tra le molecole del gas o tra queste e le molecole del solvente. Essa è applicabile, ad esempio, all'ossigeno ed all'azoto, poco solubili in acqua, ma non è valida per l'anidride carbonica e l'ammoniaca ben solubili in acqua.

4. Considerazioni analoghe sono applicabili per studiare la legge di ripartizione di una sostanza che si scioglie in due solventi tra loro immiscibili, ad esempio acqua e cherosene. Supponiamo che una soluzione acquosa di una sostanza sia mescolata con cherosene. Allora una parte di soluto passerà in soluzione nel cherosene. All'equilibrio il numero di molecole di soluto, che migrano dall'acqua al cherosene, deve essere uguale al numero di molecole di soluto che migrano in senso inverso. Ne segue che *nel caso di soluzioni deboli il rapporto delle concentrazioni d'equilibrio di una sostanza in soluzione in due solventi tra loro immiscibili, non dipende dalla concentrazione, ma è funzione solo della temperatura e della pressione*. Questa proposizione si chiama *legge di ripartizione del soluto.*

5. I gas, in condizioni normali, possono essere mescolati tra loro in tutte le proporzioni. In altre parole, ogni gas possiede una solubilità illimitata in ogni altro gas e non esistono soluzioni gassose sature. Solo a pressioni molto elevate, quando le densità dei gas diventano confrontabili con quelle dei corrispondenti liquidi, in alcuni casi si osservano scarti da questa regola: le miscele di gas si dividono in due fasi di composizione differente. Questa solubilità limitata è stata per la prima volta osservata in una miscela di N_2 e di NH_3 a 140°C ed alla pressione di 5000 atm.

6. La solubilità dei solidi nei liquidi è sempre limitata. Quanto alla solubilità mutua dei liquidi, sono possibili due casi: esistono, da una parte, liquidi miscibili in tutte le proporzioni (ad esempio, acqua ed alcool) e d'altra parte, liquidi a miscibilità limitata, più o meno grande. Ad esempio, l'acqua ed il benzene o l'acqua ed il solfuro di carbonio sono praticamente mutuamente insolubili, mentre l'etere e l'acqua sono solubili l'uno nell'altro in proporzioni notevoli (a 20°C la soluzione d'etere in acqua può contenere fino al 6,5% d'etere in peso e la soluzione d'acqua in etere fino all'1,2% d'acqua).

Lo stato di una miscela di due o di più sostanze può essere rappresentato con *un diagramma di stato*, i cui assi coordinati portano i valori dei pa-

rametri che definiscono lo stato del sistema. Poiché di solito la pressione è data (pressione atmosferica), si scelgono come parametri la temperatura e le concentrazioni dei componenti della miscela. Per le miscele binarie, il numero di parametri indipendenti è uguale a due (poiché le concentrazioni dei componenti non sono indipendenti, ma sono collegate tra loro dalla condizione di normalizzazione). Il diagramma di stato risulta piano (bidimensionale). Nella fig. 140 è schematicamente rappresentato il diagramma

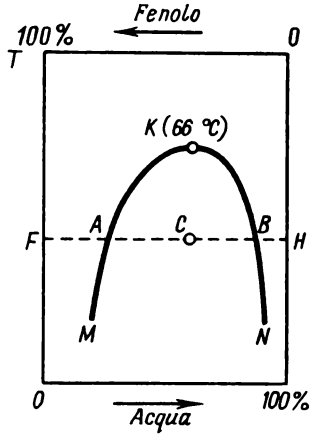

Fig. 140.

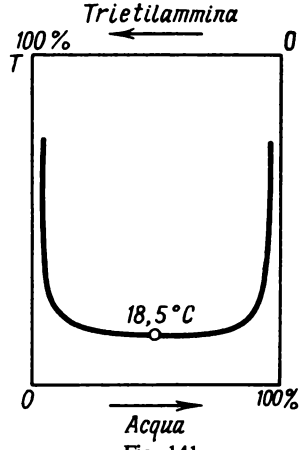

Fig. 141.

della miscela acqua-fenolo. La linea *MAK* corrisponde alla soluzione satura d'acqua nel fenolo e la linea *NBK* alla soluzione satura di fenolo nell'acqua. I punti a sinistra della curva *MAK* rappresentano soluzioni non sature di acqua nel fenolo e quelli che si trovano a destra della curva *NBK* rappresentano soluzioni non sature di fenolo in acqua. Alla regione che si trova al di sotto della curva *MKN* corrisponde un sistema a due fasi: una soluzione satura d'acqua nel fenolo ed una soluzione non satura di fenolo in acqua. La prima fase, essendo più pesante, scende sul fondo del recipiente, la seconda, più leggera, galleggia. A 66°C le curve *MAK* e *NBK* si congiungono nel punto comune *K*. Al di sopra di questo punto il fenolo e l'acqua si mescolano tra loro in tutte le proporzioni. La temperatura corrispondente al punto *K*, è detta *temperatura critica di miscibilità*.

Il rapporto tra le masse delle soluzioni sature m_{fa} del fenolo in acqua e m_{af} d'acqua nel fenolo, in un punto *C* del dominio binario (fig. 140) è dato dalla « *regola della leva* ». Secondo questa regola il punto *C* divide il segmento orizzontale *AB* in parti inversamente proporzionali alle masse delle corrispondenti soluzioni sature, cioè

$$\frac{m_{fa}}{m_{af}} = \frac{AC}{CB}.$$

Infatti, supponiamo che m_{fa} e m_{af} rappresentino le masse relative delle corrispondenti soluzioni al punto *C*. Si ha allora $m_{fa} + m_{af} = 1$. La percen-

tuale di fenolo nella soluzione satura di fenolo in acqua corrisponde al punto B ed è numericamente uguale alla lunghezza del segmento HB. Invece, la percentuale di fenolo nella soluzione satura d'acqua nel fenolo è rappresentata dalla lunghezza del segmento HA. Dunque, la quantità relativa di fenolo nel punto C è uguale a

$$m_{fa} \cdot HB + (1 - m_{fa}) \cdot HA.$$

D'altra parte, la stessa quantità è rappresentata dalla lunghezza del segmento HC. Uguagliando le espressioni, otteniamo

$$m_{fa} = \frac{HA - HC}{HA - HB} = \frac{AC}{AB}.$$

Di qui

$$m_{af} = 1 - m_{fa} = \frac{AB - AC}{AB} = \frac{BC}{AB}.$$

Dividendo membro a membro otteniamo il risultato voluto.

Esistono liquidi per i quali la regione di miscibilità illimitata, si trova al di sotto di una temperatura determinata (*temperatura di miscibilità critica inferiore*). A titolo d'esempio si può citare la miscela di trietilammina $[N(C_2H_5)_3]$ ed acqua (fig. 141).

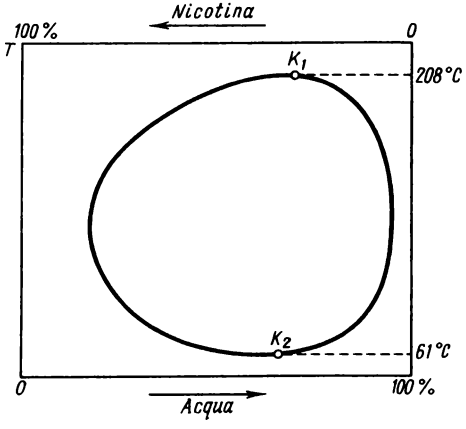

Fig. 142.

Il caso più generale di solubilità mutua di due liquidi è stato studiato con la miscela nicotina-acqua. Per questo sistema esistono due temperature di miscibilità critiche: il punto K_2 a temperatura *inferiore* ed il punto K_1 a temperatura *superiore* (fig. 142). Al di sotto di 61 °C ed al di sopra di 208 °C entrambi i liquidi si mescolano in tutte le proporzioni, mentre a temperature intermedie la miscela si divide in due fasi: la fase acquosa, ricca d'acqua, e la fase di nicotina, a più forte tenore di questo componente.

Osserviamo che, per la maggior parte dei sistemi, le temperature di mi-

scibilità critiche in pratica non vengono mai raggiunte, e la solubilità, in tutte le condizioni sperimentali resta o limitata, o illimitata. La temperatura di miscibilità critica inferiore generalmente non viene raggiunta a causa della solidificazione di uno dei componenti della miscela, mentre quella superiore resta inaccessibile a causa dell'ebollizione.

7. I solidi molto raramente si sciolgono in altri solidi. La maggior parte dei solidi sono assolutamente insolubili l'uno nell'altro, ma esistono eccezioni a questa regola. Esistono solidi che formano soluzioni in altri solidi, e queste vengono chiamate *soluzioni solide*. Quasi sempre si ha a che fare con soluzioni solide di elementi chimici. Alcuni elementi chimici formano soluzioni in qualsiasi proporzione. Tali sono, ad esempio, oro e argento, rame e argento. Le soluzioni solide sono di due tipi: soluzioni *di inserimento* e soluzioni *di sostituzione*.

Nelle soluzioni di inserimento gli atomi di soluto si inseriscono tra i nodi del reticolo cristallino del solvente, spostando leggermente gli atomi di quest'ultimo. È naturale che ciò può avvenire se gli atomi del soluto sono molto più piccoli di quelli del solvente. Al tipo considerato appartiene la maggior parte delle soluzioni di carbonio. Tale è, ad esempio, la soluzione di carbonio nel ferro detta austenite.

Più frequenti sono le soluzioni di sostituzione. In queste soluzioni solide gli atomi di soluto spostano dal reticolo cristallino alcuni atomi di solvente e ne occupano il posto. A causa di ciò una parte dei nodi del reticolo cristallino risulta occupata da atomi di solvente e l'altra da quelli di soluto. Alle soluzioni di sostituzione appartiene la maggioranza delle leghe metalliche, ad esempio la lega oro-argento. Le soluzioni dei composti chimici sono sempre soluzioni di sostituzione, poiché le molecole dei composti chimici sono troppo grandi e per questa ragione non possono occupare lo spazio tra i nodi del reticolo cristallino.

Problema

Mostrare che, ad una data temperatura, un vapore saturo deve avere la stessa composizione e la stessa pressione sia al di sopra di una soluzione satura di un liquido 1 in un liquido 2 che al di sopra di una soluzione satura del liquido 2 nel liquido 1.

Suggerimento. Considerare due recipienti comunicanti, uno dei quali è riempito con la prima soluzione, e l'altro con la seconda. Trascurare la differenza delle tensioni di vapore saturo al livello dei liquidi, dovuta alla forza di gravità.

§ 124. *Osmosi e pressione osmotica*

1. Supponiamo che due soluzioni siano separate l'una dall'altra da una parete di separazione porosa, attraverso la quale possano passare sia le molecole di solvente, sia quelle di soluto. Se le concentrazioni della sostanza

disciolta sono differenti, si verificherà un passaggio di molecole da una soluzione all'altra. Dal punto di vista macroscopico questo passaggio continuerà finché non si uguaglino le concentrazioni di entrambe le soluzioni.

Esistono pareti permeabili alle molecole di solvente ma non a quelle del soluto; esse sono dette *pareti semipermeabili*. Sono semipermeabili i tessuti d'origine vegetale o animale. Per gli esperimenti fisici sono più comode le pareti semipermeabili artificiali, ad esempio le membrane semipermeabili in ferrocianuro di rame [$Cu_2Fe(CN)_6$], preparate facendo reagire soluzioni di solfato di rame e di ferrocianuro di potassio

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Queste pareti sono permeabili alle molecole d'acqua, ma non lo sono per molte sostanze in soluzione, ad esempio, lo zucchero. Ma queste membrane sono molto fragili, e perciò generalmente il ferrocianuro di rame viene depositato sulle pareti di recipienti d'argilla o di porcellana a pori minuti. A questo scopo il recipiente è riempito con una soluzione di $K_4Fe(CN)_6$ e poi viene immerso in una soluzione di $CuSO_4$. In tal modo Pfeffer (1845—1920) preparava membrane semipermeabili che utilizzava per il primo studio sistematico sulle leggi della pressione osmotica.

Quando una soluzione è separata da un solvente puro con una parete semipermeabile, attraverso quest'ultima le molecole di solvente puro passano in soluzione. Questo fenomeno si chiama *osmosi*. A causa dell'osmosi si determina una differenza di pressione tra la soluzione ed il solvente puro. Quando questa differenza raggiunge un valore determinato, l'osmosi s'arresta. La differenza di pressione per la quale si osserva l'arresto dell'osmosi, è detta *pressione osmotica*. L'osmosi si manifesta anche nei casi in cui la parete semipermeabile separa due soluzioni a concentrazioni differenti.

Se, ad esempio, una vescica animale, riempita d'alcool, viene chiusa ed immersa nell'acqua, essa comincia a gonfiarsi e può persino scoppiare sotto l'azione delle forze di pressione osmotica. Se invece la vescica è riempita d'acqua ed immersa nell'alcool, essa si comprime. Questo dipende dal fatto che le pareti della vescica sono permeabili all'acqua ma impermeabili all'alcool. Simili fenomeni di rigonfiamento e di rottura degli involucri si osservano, quando immergiamo nell'acqua semi di piante, frutta o legumi. Questi effetti spiegano anche la « rianimazione » dei fiori appassiti messi a bagno nell'acqua.

2. Il meccanismo dell'osmosi, come quello del funzionamento delle membrane semipermeabili non sono ancora completamente chiari. Secondo uno dei punti di vista, il passaggio delle molecole di solvente attraverso una parete semipermeabile avviene grazie alla loro soluzione preliminare nella sostanza della parete. Questo processo manifesta un effetto di saturazione rispetto al solvente puro, ma prima di raggiungere questo livello la soluzione di liquido nella sostanza della parete è già soprasatura rispetto alla soluzione che si trova dall'altro lato (questa soluzione è in effetti impo-

verita di solvente a causa della presenza della sostanza disciolta). La parete comincerà allora a cedere a questa soluzione una parte di liquido e scioglie una nuova quantità di solvente puro. Il soluto non attraversa la parete, poiché non si scioglie in quest'ultima. Dunque, la proprietà di semipermeabilità non è dovuta alle dimensioni dei pori della parete, ma alla differenza di solubilità delle sostanze con le quali essa è in contatto.

3. I dispositivi che servono per misurare la pressione osmotica, si dicono *osmometri*. Nella fig. 143 è rappresentato un osmometro, che Pfeffer ha utilizzato nei suoi studi sulla pressione osmotica (1877). Nei pori di un recipiente d'argilla è depositata una quantità di ferrocianuro di rame secondo il metodo descritto prima. Il recipiente è riempito con una soluzione acquosa della sostanza studiata, ad esempio, di zucchero.

Il collo del recipiente viene chiuso da un tappo perfettamente aderente, nel centro del quale viene introdotto un lungo tubo verticale. Se immergia-

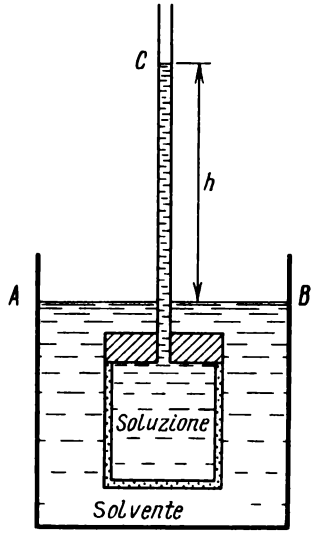

Fig. 143.

mo il recipiente nell'acqua pura, essa comincerà a penetrare nel recipiente attraverso le pareti semipermeabili. Quando il livello del liquido nel tubo raggiunge un'altezza determinata, l'ulteriore penetrazione dell'acqua nel recipiente cessa, perché viene ostacolata dalla pressione idrostatica della colonna di liquido nel tubo. Il peso di questa colonna tra i livelli AB e C è la misura della pressione osmotica: $P_{osm} = \rho gh$, dove ρ è la densità della soluzione e h l'altezza della colonna di liquido.

4. È facile mettere in evidenza l'origine della pressione osmotica. Dato che il solvente può facilmente passare attraverso una parete semipermeabile, in condizioni di equilibrio, il numero di molecole di solvente che urtano

la parete dai lati opposti, deve essere lo stesso. Questi urti, compensandosi l'un l'altro, non eserciteranno nessuna pressione sulla parete. Ma gli urti contro la parete delle molecole di soluto non sono compensati da urti diretti in senso inverso. Proprio questi urti determinano la comparsa di una pressione osmotica.

Per le soluzioni diluite risulta facile calcolare anche la grandezza della pressione osmotica. Secondo il teorema di equipartizione dell'energia cinetica tra i gradi di libertà, la velocità del moto termico delle molecole dipende solo dalla temperatura. Ad una stessa temperatura questa velocità è uguale per i gas e per i liquidi. Inoltre, se la soluzione è debole, il numero di urti delle molecole di soluto contro la parete è lo stesso di quello prodotto da un gas ideale con la stessa concentrazione di molecole. La pressione delle molecole di soluto, cioè la pressione osmotica, risulta quindi uguale a quella di un gas perfetto. Quindi

$$P_{osm} = \frac{NkT}{V} = \nu \frac{RT}{V}, \tag{124.1}$$

dove N e ν sono rispettivamente i numeri di molecole e di moli di soluto nel volume V della soluzione. La formula (124.1) mostra che *la pressione osmotica nelle soluzioni diluite verifica le stesse leggi che definiscono la pressione dei gas perfetti*. Questa legge è stata stabilita da Van't Hoff (1852-1911) sulla base degli esperimenti di Pfeffer.

Il valore della pressione osmotica delle soluzioni diluite non dipende dalla natura del solvente e del soluto, ma dipende solo dalla concentrazione specifica molare del soluto. Ad esempio, se un litro di soluzione contiene 1 mole di sostanza disciolta, secondo la formula (124.1) la pressione osmotica a 15°C sarà uguale a

$$P_{osm} = \frac{288 \cdot 0{,}0821}{1} = 23{,}7 \text{ atm}.$$

Vediamo che la pressione osmotica è piuttosto notevole, tuttavia le pareti del recipiente contenente la soluzione non la subiscono, poiché la pressione osmotica agisce anche sulla superficie libera del liquido, il che implica il sorgere di forze d'estensione che la compensano. Le pareti del recipiente sono soggette solo alla pressione idrostatica.

Nelle soluzioni di elettroliti le molecole del soluto si dissociano in ioni. Per questo la pressione osmotica risulta più grande di quella calcolata secondo la formula (124.1) che non tiene conto della dissociazione. Ma se N è inteso come il numero totale di particelle di soluto (ioni di segno opposto e molecole neutre), la formula (124.1) fornisce risultati corretti (per soluzioni diluite). Gli ioni e le molecole neutre possono essere solvatati o idrogenati, ma poiché questa circostanza non modifica il numero totale di particelle responsabili della pressione osmotica, non influisce sulla validità della formula (124.1).

La formula (124.1) è utilizzata in chimica per determinare i pesi molecolari dei composti chimici che non possono essere preparati allo stato gassoso, ad esempio, delle proteine e dei polimeri.

5. L'osmosi gioca un ruolo importante nei processi vitali degli animali e delle piante. Il metabolismo è realizzato mediante i succhi ed il sangue, che sono soluzioni che bagnano le pareti semipermeabili delle cellule. Il valore della pressione osmotica delle cellule di molte piante è di 5—20 atm. Solo grazie alla pressione osmotica l'acqua del suolo riesce ad arrivare ad una grande altezza nei tronchi d'albero (ad esempio, eucalipto). Il valore della pressione osmotica nel sangue dell'uomo è uguale a 7,6—7,9 atm, ma la differenza delle pressioni osmotiche del sangue e della linfa, da cui dipende il trasferimento dell'acqua tra questi liquidi, è soltanto 0,03—0,04 atm. In generale, grazie alla presenza di complicati meccanismi di regolazione, le cellule possiedono una pressione osmotica poco più elevata o uguale a quella dei liquidi che le bagnano. L'abbassamento della pressione osmotica nelle cellule dovuta, ad esempio, alla disidratazione dell'organismo, implica il loro collasso. Una diminuzione del tenore di sale nell'organismo può causare il gonfiamento e la rottura delle cellule (choc osmotico).

§ 125. *Legge di Raoult*

Se in un liquido viene disciolta una sostanza non volatile, la superficie libera del liquido si comporta come una parete semipermeabile. La possono facilmente attraversare le molecole di solvente, ma non possono passare le molecole di soluto. È facile capire che, ad una data temperatura la pressione di vapore saturo al di sopra di una soluzione è più piccola di quella di un solvente puro. Il valore dell'abbassamento della pressione di vapore saturo si può calcolare mediante gli stessi ragionamenti utilizzati nel § 118 per lo studio della dipendenza della pressione di vapore saturo dalla curvatura della superficie di un liquido.

Supponiamo che una soluzione sia messa nel recipiente di un osmometro e tutto il sistema venga posto sotto ad una campana (fig. 144). Indichiamo con P_0 la pressione di vapore saturo sulla superficie del solvente e P la pressione sulla superficie della soluzione nel tubo dell'osmometro. All'equilibrio la pressione di vapore saturo nel tubo deve essere uguale a quella esistente all'esterno alla stessa altezza. Se così non fosse, con l'aiuto dell'osmometro, come segue dalle considerazioni del § 118, si potrebbe realizzare un perpetuum mobile di seconda specie. Dunque, se trascuriamo la variazione della densità del vapore nei limiti dell'altezza h, deve essere $P_0 - P = \rho_v gh$. Inoltre, $P_{osm} = \rho_l gh$. Da queste relazioni otteniamo

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\rho_v}{\rho_l} \frac{P_{osm}}{P_0}.$$

Se la soluzione è diluita, si può trascurare la differenza tra la densità della soluzione e del solvente. In quest'approssimazione $\rho_v/\rho_l = n_v/n$, dove n_v è il numero di molecole del vapore e n quello del solvente per unità di volume. Inoltre, secondo la legge di Van't Hoff $P_{osm} = n'kT$ e secondo l'equa-

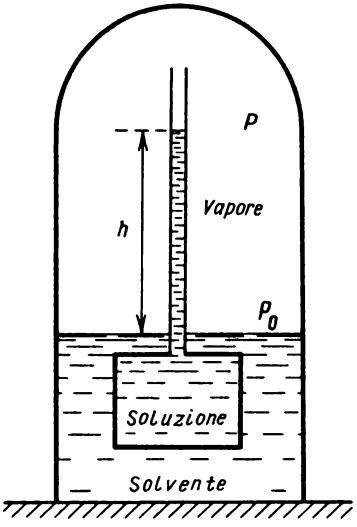

Fig. 144.

zione di Clapeyron $P_0 = nkT$ (n' è il numero di molecole della sostanza disciolta per unità di volume). Utilizzando queste relazioni, è facile ottenere

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n'}{n} = \frac{\nu'}{\nu}, \qquad (125.1)$$

dove ν' e ν sono i numeri di moli di soluto e di solvente per unità di volume. Dunque, *l'abbassamento relativo della pressione di vapore saturo di solvente sulla superficie di una soluzione diluita di una sostanza non volatile è uguale al rapporto del numero di moli di soluto al numero di moli di solvente*. Questa legge è stata stabilita dal chimico francese Raoult (1830—1901) e porta il suo nome.

§ 126. *Innalzamento del punto d'ebollizione ed abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni*

1. Sia AB la curva d'evaporazione di un solvente puro (fig. 145). La curva d'evaporazione $A'B'$ per una soluzione satura di una sostanza non volatile deve trovarsi più sotto, poiché la pressione di vapore saturo di una

soluzione è più bassa di quella del solvente puro. Sia P la pressione esterna. Mantenendola costante, riscaldiamo sia il solvente che la soluzione, cambiando il loro stato lungo l'isobara AC. Nei punti A ed A', dove l'isobara interseca le curve d'evaporazione AB e $A'B'$, il solvente puro e la soluzione cominciano a bollire. Indichiamo le temperature di questi punti con T e T', rispettivamente. Vediamo che *ad una stessa pressione, la temperatura d'ebollizione T' della soluzione è più grande di quella del solvente puro T.*

Per calcolare T', tracciamo l'isoterma $A'D$. Quest'isoterma interseca la curva d'evaporazione del solvente puro nel punto B al quale corrisponde

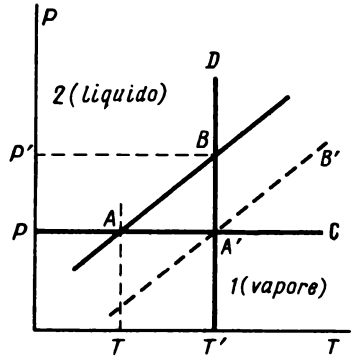

Fig. 145.

una pressione P'. Evidentemente, T' è la temperatura d'ebollizione del solvente puro alla pressione P'. Se la soluzione è diluita, i lati del triangolo $AA'B$ si possono considerare rettilinei. Secondo la legge di Raoult

$$\frac{P' - P}{P'} = \frac{\nu'}{\nu}.$$

Secondo l'equazione di Clapeyron-Clausius, se si trascura il volume specifico del liquido rispetto a quello del vapore, si ha

$$\frac{P' - P}{T' - T} = \frac{q_{12}}{Tv_v} = \frac{q\mu P}{RT^2},$$

dove q_{12} è il calore specifico d'evaporazione e μ il peso molecolare del solvente. Dividendo membro a membro, otteniamo

$$\frac{T' - T}{P'} = \frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12}P},$$

o, trascurando la differenza tra P e P',

$$T' - T = \frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12}}. \qquad (126.1)$$

Questo risultato può anche essere rappresentato nella forma

$$T' - T = \frac{P_{osm} T}{\nu \mu q_{12}} . \qquad (126.2)$$

2. Utilizzando un ragionamento analogo mostriamo che *la temperatura di congelamento T' di una soluzione d'una sostanza non volatile è più bassa di quella del solvente puro*. Sia A il punto triplo del solvente puro (fig. 146), al quale s'arrestano la curva di fusione AB, la curva d'evaporazione AC e la curva di sublimazione AD. Dato che in seguito avremo a che fare con piccole variazioni di temperatura e di pressione, utilizzeremo soltanto piccoli segmenti di queste curve, che, come nella considerazione precedente, saranno considerati come rettilinei. È importante notare che la curva di sublimazione ha una pendenza maggiore di quella d'evaporazione AC (si veda il § 116). La curva di fusione AB, ha una pendenza così forte ($|v_l - v_s| \ll v_v$) che la si può considerare verticale. In altre parole, si può considerare che la temperatura di fusione non dipenda dalla pressione e sia uguale alla temperatura del punto triplo A. La curva d'evaporazione $A'C'$ della soluzione, come abbiamo visto, si trova al di sotto di quella AC del

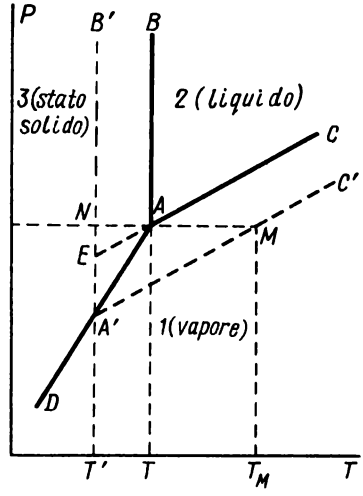

Fig. 146.

solvente puro, e perciò il punto triplo A' del solvente puro si trova più a sinistra del punto triplo A della soluzione. Tracciando una retta verticale passante per A', otteniamo la curva di fusione $A'B'$ della soluzione. Il suo spostamento AN rispetto ad AB rappresenta l'abbassamento del punto di fusione della soluzione. D'altro canto, la lunghezza del segmento AM rappresenta l'elevazione del punto d'ebollizione della soluzione. Come si vede

dalla fig. 146, si ha

$$\frac{NA}{AM} = \frac{EN}{A'E}.$$

Dalle equazioni di Clapeyron-Clausius ricaviamo per la sublimazione e l'evaporazione

$$\frac{A'N}{EN} = \frac{q_{13}}{q_{12}},$$

da cui

$$\frac{A'N - EN}{EN} = \frac{A'E}{EN} = \frac{q_{13} - q_{12}}{q_{12}} = \frac{q_{23}}{q_{12}}.$$

Notando ancora che $AM = \frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{12}}$, $NA = T - T'$, otteniamo

$$T' - T = -\frac{\nu'}{\nu}\frac{RT^2}{\mu q_{23}}, \tag{126.3}$$

cioè

$$T' - T = -\frac{P_{osm}T}{\nu\mu q_{23}}. \tag{126.4}$$

Secondo le (126.2) e (126.4) *l'innalzamento del punto d'ebollizione e l'abbassamento del punto di solidificazione di una soluzione dipende soltanto dal numero di moli del soluto per unità di volume di solvente, ma non dipendono dalla natura chimica del soluto*. In particolare, se una soluzione contiene più sostanze, le variazioni delle temperature d'ebollizione e di solidificazione sono uguali alla somma delle variazioni di queste temperature determinate da ciascuna di queste sostanze prese individualmente. Queste variazioni dipendono però dalla natura chimica del solvente.

Problemi

1. Un grammo di zucchero ordinario $C_{12}H_{22}O_{11}$ viene sciolto in 100 cm^3 d'acqua. Calcolare l'innalzamento del punto d'ebollizione di questa soluzione a pressione atmosferica normale. La densità dell'acqua a 100°C è uguale a 0,96 $g \cdot cm^{-3}$.

Soluzione. Il peso molecolare dello zucchero è uguale a 342; $\nu = \frac{1}{342 \cdot 10^2}$; $\mu\nu = 0{,}96$; $q = 539\ cal \cdot g^{-1}$; $R = 1{,}98 \cdot cal \cdot mole^{-1}$; $T = 373$ K.

Sostituendo questi dati nella formula (126.1), otteniamo $T' - T = 0{,}0156$°C.

2. Nel problema precedente determinare l'abbassamento del punto di solidificazione della soluzione di zucchero.

Risposta. $T' - T = -0{,}0543$°C.

§ 127. *Regola delle fasi*

1. Consideriamo un sistema termodinamico costituito da più fasi. Per caratterizzare la composizione d'una fase è necessario indicare le quantità di sostanze chimicamente omogenee dalle quali è costituita. Se le fasi non sono in equilibrio, queste quantità possono variare entro limiti assai vasti e questo indipendentemente l'una dall'altra. Ma non è così quando il sistema si trova all'equilibrio. In questo caso le sostanze, che entrano nella composizione di una fase, hanno relazioni quantitative determinate e pertanto non è necessario indicare il tenore di tutte le sostanze che compongono una fase, ma solo di alcune di esse. Le quantità delle altre sostanze saranno determinate dalle condizioni di equilibrio termodinamico. *Il numero minimo di sostanze chimicamente omogenee, sufficienti per caratterizzare univocamente la composizione di ogni fase d'un sistema in condizioni d'equilibrio termodinamico, si dice numero di componenti del sistema*. Queste sostanze stesse sono dette *componenti indipendenti* o semplicemente *componenti*. Le loro quantità in un sistema possono essere assegnate arbitrariamente e indipendentemente l'una dall'altra. La scelta dei componenti non è univoca, perché la scelta delle sostanze come componenti del sistema importa poco. È importante invece il loro numero. Se il numero di componenti indipendenti è uno, il sistema si dice *ad un componente*, se questo numero è due, il sistema è detto *a due componenti* (*sistema binario*), ecc.

Prendiamo, ad esempio, un sistema in equilibrio costituito da acqua, ghiaccio e da vapore acqueo a pressione e temperatura determinate. Questo è un sistema ad un componente che presenta tre fasi. Come componente si può considerare tutta la massa d'acqua del sistema, poiché le condizioni dell'equilibrio termodinamico definiscono univocamente come questa massa è ripartita tra le fasi liquida, solida e gassosa. In particolare, in dipendenza dai valori di P e di T, può risultare che una o due di queste fasi siano assenti. Ma come componente si può prendere, ad esempio, anche la massa totale dell'idrogeno contenuto nel sistema, poiché la sua assegnazione definisce univocamente la composizione di tutte le fasi del sistema. Infatti, il numero di atomi d'idrogeno deve essere due volte più grande di quello degli atomi d'ossigeno, poiché questi atomi non sono liberi ma entrano nel sistema in uno stato legato, sotto forma di molecole d'acqua H_2O.

Lo studio di quest'esempio può essere sviluppato ulteriormente. Un aumento di temperatura provoca la dissociazione delle molecole di H_2O con conseguente formazione di molecole O_2 ed H_2. L'idrogeno e l'ossigeno si sciolgono nell'acqua liquida, in cui la solubilità dell'ossigeno è più grande. Inoltre, nell'acqua sono presenti complessi di molecole di H_2O del tipo di $(H_2O)_n$. Se tutte queste particelle si formassero nel sistema in conseguenza della dissociazione e dell'associazione delle molecole d'acqua, il loro numero in ogni fase sarebbe determinato in modo univoco dalle condizioni

d'equilibrio, ma il sistema è formato da un solo componente. Proprio questa è la situazione rispetto ai complessi di molecole $(H_2O)_n$, mentre per le molecole O_2 e H_2 la situazione è un'altra. Al sistema si può addizionare una quantità arbitraria d'idrogeno ed ossigeno, ed in questo caso il sistema diventa a due componenti. Per componenti si possono allora prendere la massa totale dell'idrogeno e quella dell'ossigeno. Le condizioni di equilibrio termodinamico permettono di determinare, in modo univoco, il numero di molecole di H_2 e di O_2 allo stato libero, e quante si uniscono in molecole d'acqua H_2O; quante molecole O_2 e H_2 restano nella fase gassosa e quante passano in soluzione ecc. In breve, queste condizioni definiscono in modo univoco la composizione di ogni fase del sistema.

Come altro esempio consideriamo una soluzione d'acqua satura di un sale qualsiasi in presenza di un precipitato solido di questo sale e di vapore saturo al di sopra di questa soluzione. Nei confronti della fase solida di questo sistema supponiamo che il sale, non disciolto, non contenga acqua in quantità arbitrarie. Quest'ultima può entrare nelle molecole del sale in una proporzione ben determinata sotto forma d'acqua di cristallizzazione. Il sistema considerato è a due componenti. La composizione di ogni sua fase, allo stato d'equilibrio, sarà determinata in modo univoco assegnando, ad esempio, la quantità d'acqua e di sale anidro. Nella soluzione stessa possono essere presenti complessi di molecole d'acqua $(H_2O)_n$, ioni prodotti per dissociazione dalle molecole di sale, idrati ecc. Ma, come è stato già osservato, la presenza di tali particelle non modifica il numero di componenti del sistema, poiché non possiamo variare la loro quantità in modo arbitrario.

È difficile formulare una regola generale per determinare il numero di componenti, benché nei casi concreti questa questione non presenti particolari difficoltà.

2. Ogni componente si distribuisce tra le fasi di cui è composto un sistema. Se le fasi sono contigue, i diversi componenti possono passare da una fase all'altra, ed in condizioni d'equilibrio termodinamico si realizza una ripartizione ben determinata dei componenti tra le fasi. Occorre quindi precisare le condizioni necessarie per l'equilibrio termodinamico. Supponiamo che l'equilibrio sia stato raggiunto. È importante che esso si conservi qualora vi sia passaggio di un componente da una fase all'altra. Possiamo quindi supporre che lo stato di equilibrio si conservi finché in ogni fase la quantità di ciascun componente, salvo uno, resti invariata: questo componente può passare da una fase ad un'altra. In questo caso il sistema si comporterà come un sistema ad un solo componente e per esso è valida la condizione dell'equilibrio di fase (112.1) ottenuta per un sistema chimicamente omogeneo (ad un componente). Dunque, *se le fasi sono contigue, allo stato d'equilibrio i potenziali termodinamici specifici di ogni componente in tutte le fasi debbono essere gli stessi*. Inoltre, tutte le fasi debbono avere la stessa temperatura e la stessa pressione.

3. Sia k il numero di componenti di un sistema ed il numero di fasi in equilibrio sia n. Allora le condizioni di equilibrio si possono scrivere nella forma

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(1)} &= \varphi_1^{(2)} = \ldots = \varphi_1^{(n)}, \\ \varphi_2^{(1)} &= \varphi_2^{(2)} = \ldots = \varphi_2^{(n)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_k^{(1)} &= \varphi_k^{(2)} = \ldots = \varphi_k^{(n)}. \end{aligned} \tag{127.1}$$

L'indice inferiore denota il componente, e quello superiore, tra parentesi, la fase. Ad esempio, $\varphi_2^{(3)}$ è il simbolo del potenziale termodinamico specifico del secondo componente nella terza fase. Ciascuno di questi potenziali è determinato dalla costituzione della corrispondente fase, dalla temperatura T e dalla pressione P, che sono le stesse per tutto il sistema. La composizione d'una fase è determinata dalle concentrazioni dei componenti, cioè dai rapporti tra la massa di ciascun componente presente e la massa totale di questa fase. Queste concentrazioni non sono però indipendenti, perché la loro somma è uguale all'unità. Pertanto la composizione delle fasi non dipende da k ma da $k - 1$ variabili indipendenti. Il numero di queste variabili indipendenti in tutte le n fasi è $n(k - 1)$. Aggiungendo ad esse la temperatura e la pressione, otteniamo in totale $n(k - 1) + 2$ incognite che compaiono nelle equazioni (127.1). Il numero di equazioni è uguale a $k(n - 1)$. Perché queste equazioni non siano contraddittorie, è necessario, in generale, che il loro numero non sia superiore a quello delle incognite, cioè $k(n - 1) \leqslant n(k - 1) + 2$. Otteniamo di qui

$$n \leqslant k + 2. \tag{127.2}$$

Dunque, *il numero di fasi che possono coesistere in equilibrio non può superare il numero di componenti aumentato di due*. Questa proposizione è stata stabilita da Gibbs ed è detta *regola delle fasi di Gibbs*. Abbiamo già dimostrato questa regola al § 116 nel caso particolare di un sistema ad un componente.

Nella dimostrazione riportata si suppone che le $n(k - 1)$ equazioni che formano il sistema (127.1), siano *indipendenti*. Per giustificare questa proposizione facciamo le seguenti considerazioni. Poiché il numero di atomi diversi e di composti chimici che con questi si può costruire, è finito, è assai improbabile che tra le funzioni $\varphi_1^{(1)}, \varphi_2^{(1)}, \ldots$ ve ne siano di identiche. È altrettanto improbabile che tra queste funzioni diverse esista una qualche relazione funzionale. Si può trascurare l'esistenza di queste relazioni per le stesse ragioni per cui trascuriamo la probabilità di collisioni tra le molecole di gas quando le consideriamo come punti geometrici.

Inoltre, la dimostrazione suppone che lo stato fisico d'una fase dipenda, oltre che dalla sua composizione, da *due* parametri: la temperatura T e la pressione P. Se mettiamo il sistema in un campo magnetico, a questi pa-

rametri è necessario aggiungere anche l'intensità di questo campo. Allora al posto della (127.2) otterremo $n \leqslant k + 3$. In generale,

$$n \leqslant k + r,$$

dove r è il numero di parametri indipendenti che definiscono lo stato fisico d'una fase di composizione data. Nel seguito ci limitiamo però al caso in cui $r = 2$.

4. Lo stato fisico di ogni fase è caratterizzato da $k + 1$ coordinate: la temperatura, la pressione e $k - 1$ concentrazioni dei componenti. In linguaggio geometrico ciò vuol dire che lo stato della fase è rappresentato da un punto in uno spazio delle fasi avente $k + 1$ dimensioni, i cui assi coordinati servono a definire i valori delle coordinate stesse. Questo spazio viene chiamato *spazio rappresentativo* ed i suoi punti *punti rappresentativi*. Per sistemi ad un componente lo spazio rappresentativo è bidimensionale (un piano), per quelli a due componenti tridimensionale, e per sistemi con un maggior numero di componenti multidimensionale. D'altro canto, il numero totale di parametri caratterizzanti lo stato di un sistema privo d'equilibrio, come abbiamo visto, è uguale a $n(k - 1) + 2$. Se le n fasi, dalle quali è composto il sistema, sono in equilibrio tra loro, questi parametri non sono indipendenti, ma sono collegati da $k(n - 1)$ relazioni. Il numero di parametri indipendenti, detto *numero di gradi di libertà* è $f = n(k - 1) + 2 - k(n - 1)$, cioè

$$f = k + 2 - n. \tag{127.3}$$

Ne segue che l'insieme dei punti dello spazio rappresentativo dove si trovano in equilibrio le n fasi, forma un sottospazio a f dimensioni. Per un sistema ad una fase ($n = 1$) otteniamo $f = k + 1$ dimensioni, cioè i possibili punti rappresentativi si ripartiscono in un dominio a $k + 1$ dimensioni. Per $n = 2$ ($f = k$) i punti rappresentativi occupano un sottospazio a k dimensioni, per $n = 3$ ($f = k - 1$) i punti rappresentativi si dispongono in un sottospazio a $k - 1$ dimensioni ecc. Finalmente, per $n = k + 2$ ($f = 0$) il sottospazio dei punti rappresentativi degenera in un punto che, per analogia con il punto triplo, può essere chiamato *punto di molteplicità* $(k + 2)$. Per $f = 0$, il sistema si dice *invariante*; per esso la pressione, la temperatura e tutte le concentrazioni sono univocamente definite. Per $f = 1$ ($n = k + 1$) il sistema è detto *monovariante*, per $f = 2$ ($n = k$) esso è *bivariante* e per $f \geqslant 3$ ($n \leqslant k - 1$) il sistema viene detto *polivariante*.

§ 128. *Diagrammi di stato delle miscele binarie*

1. Come abbiamo già visto, lo stato di un sistema a molti componenti può essere rappresentato da un punto in uno spazio a $k + 1$ dimensioni (k è il numero di componenti del sistema). Sugli assi coordinati sono riportate

la temperatura T, la pressione P e le concentrazioni di $k - 1$ componenti. Nello spazio rappresentativo possono essere isolati sottospazi con un numero di dimensioni più piccolo, i cui punti corrispondono all'equilibrio di due o più fasi. Se lo facciamo, si ottiene il cosiddetto *diagramma di stato del sistema*. Per $k = 1$ e $k = 2$ gli spazi rappresentativi sono un piano e lo spazio tridimensionale ordinario. In questi casi il metodo grafico menzionato possiede un carattere d'evidenza geometrica ed è molto usato. Il caso in cui $k = 1$ è stato considerato nel capitolo precedente. Consideriamo ora il caso in cui $k = 2$ (sistemi a due componenti o sistemi binari). Il diagramma di stato è tridimensionale; normalmente si considera una sua sezione mediante un piano $T =$ costante, o mediante un piano $P =$ costante. Per concretizzare, utilizzeremo il piano $P =$ costante, come abbiamo fatto nel § 123, esaminando la solubilità mutua dei corpi. Per illustrare il metodo dei diagrammi di stato consideriamo l'ebollizione di miscele liquide e la fusione di leghe solide.

2. Le leggi dell'ebollizione delle miscele liquide sono state studiate sperimentalmente dal chimico russo D.P. Konovalov (1856-1929), mentre lo studio teorico è stato fatto da Gibbs. Supponiamo che due liquidi si mescolino in tutte le proporzioni come, ad esempio, l'azoto e l'ossigeno liquidi (fig. 147). Gli studi sperimentali hanno mostrato che il diagramma di stato

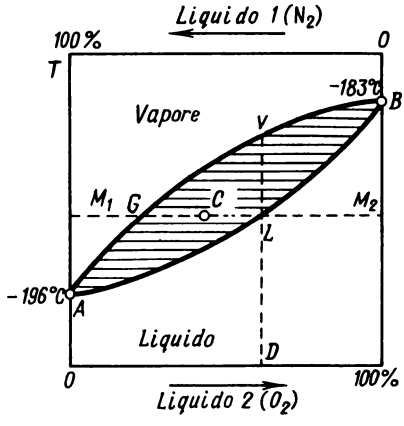

Fig. 147.

di tale miscela (più esattamente la sua sezione con un piano $P =$ costante) comporta tre regioni. La regione tratteggiata rappresenta uno stato a due fasi, costituito da una miscela liquida e dal suo vapore. Questa regione ha come frontiera inferiore la *curva del liquido ALB* e come frontiera superiore la *curva d'evaporazione AGB*. Al di sotto della curva *ALB* il sistema è monofase ed è costituito da una miscela omogenea dei due liquidi, al di sopra esso è ancora monofase ma costituito da una miscela dei vapori degli

stessi liquidi. Tale diagramma viene correntemente denominato «a sigaro ». La retta verticale che lo limita a sinistra, corrisponde al 100% del liquido *1* (azoto), e la retta verticale che limita il diagramma a destra corrisponde al 100% del liquido *2* (ossigeno). Intersechiamo il nostro « sigaro » con la retta orizzontale M_1GCLM_2. Nel punto L il sistema è costituito da una soluzione, nella quale le percentuali dei liquidi *1* e *2* stanno nello stesso rapporto delle lunghezze dei segmenti M_2L e M_1L. Nel punto G il sistema è gassoso con tenori relativi dei liquidi *1* e *2* proporzionali rispettivamente ai segmenti M_2G e M_1G. Ed infine, nel punto C si ha una miscela di liquido e di vapore, nella quale le masse di azoto e d'ossigeno stanno in un rapporto uguale a quello delle lunghezze dei segmenti M_2C e M_1C, ed il rapporto tra le masse di liquido e di vapore è uguale a quello tra le lunghezze dei segmenti GC e LC rispettivamente (regola della leva).

Esaminiamo ora come evolve il processo d'ebollizione del liquido. Supponiamo dapprima che il liquido venga riscaldato in un recipiente chiuso, ad esempio in un cilindro munito di un pistone mobile, sottoposto ad una pressione esterna costante. I vapori che si formano restano nel sisema cosicché la sua composizione chimica non varia. Quindi il processo di riscaldamento è rappresentato dalla curva verticale DLV. Nel punto L il liquido comincia a bollire. Se il riscaldamento continua, la temperatura d'ebollizione aumenta e simultaneamente aumenta la quantità di vapore. Giunto al punto V il sistema è costituito solo da vapore e l'ebollizione cessa. Ne ricaviamo che una miscela di liquidi non ha un punto d'ebollizione definito. Tutti i punti d'ebollizione (a composizione e pressione date) sono distribuiti sul segmento verticale LV e ad ogni punto d'ebollizione corrisponde un rapporto ben definito tra le quantità di vapore e di liquido.

Supponiamo ora che il riscaldamento sia effettuato in un recipiente aperto. I vapori che si formano sfuggono dal sistema. Raggiunto il punto L, la miscela dei liquidi comincia a bollire, ma lo stato del vapore saturo della miscela, alla temperatura del punto L, non è rappresentato da L, ma dal punto G situato più a sinistra. Il vapore saturo della miscela contiene una quantità d'azoto maggiore di quella della miscela nel punto L. I vapori prodotti sono saturi, e perciò rimuovono dal sistema una quantità d'azoto relativamente più grande di quella d'ossigeno. Quando il sistema viene riscaldato, la soluzione si arricchisce in ossigeno ed evolvendo lungo la curva LB, il sistema raggiunge il punto B, dove rimane soltanto ossigeno. Su quest'effetto è basata la *rettificazione*, cioè la separazione delle miscele di due o più componenti. In questo metodo la miscela da separare è sottoposta ad una successione multipla di evaporazione del liquido e condensazione dei vapori formatisi.

Se analizziamo i diagrammi di stato sperimentali delle miscele binarie dei liquidi organici e inorganici, constatiamo che i diagrammi del tipo «a sigaro » sono seguiti da un numero tanto grande di miscele, che questo tipo viene detto « *normale* ». Diagrammi di questo tipo sono seguiti in par-

ticolare da sostanze vicine per composizione chimica (benzene-toluene, esano-ottano, alcool metilico ed etilico, ecc.).

3. Esistono però diagrammi di stato di altro tipo, che sono rappresentati nelle figg. 148 e 149. Ad esempio, per una miscela di acetone e cloroformio o per quella di H_2O con acido nitrico (HNO_3), le curve del liquido e del vapore presentano un massimo in un punto α in cui le curve si toccano. Per una miscela di acetone e bisolfuro di carbonio o per quella d'acqua ed alcool etilico, queste curve presentano invece un minimo ed in questo punto si toccano. I diagrammi di stato che presentano un massimo s'incontrano più raramente di quelli che possiedono un minimo. Nei diagrammi di stato di entrambi i tipi, la composizione del liquido e del vapore, che coesistono

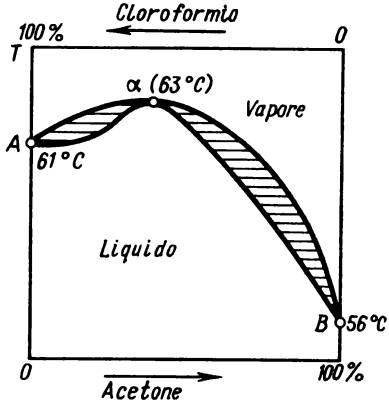

Fig. 148.

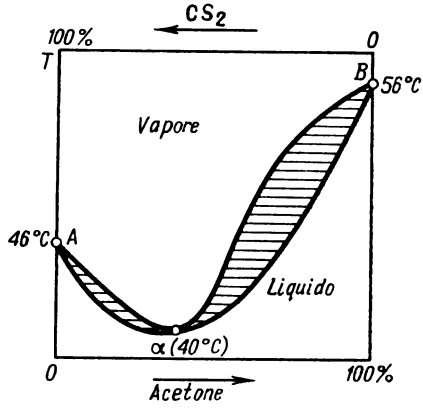

Fig. 149.

al punto di contatto α, è la stessa. Una miscela la cui composizione corrisponde al punto α, è detta *azeotropa*.

Supponiamo di riscaldare una miscela in un recipiente aperto. Una miscela azeotropa ha una temperatura d'ebollizione ben determinata, evaporando per ebollizione come una sostanza chimicamente pura, senza separazione dei componenti. Se invece la miscela non è azeotropa, nel caso della fig. 148, l'ebollizione provoca lo spostamento del punto rappresentativo lungo la curva sino alla posizione α, indipendentemente dallo stato iniziale. Dunque, in conseguenza dell'ebollizione si ottiene una miscela azeotropa, che bolle come un liquido chimicamente omogeneo. Nel caso della fig. 149 il riscaldamento di una miscela liquida conduce ad uno spostamento del punto rappresentativo fino alla posizione B, o in A, a seconda se il punto iniziale si trovava più a destra o più a sinistra del punto α.

4. Il diagramma di stato del sistema azoto-ossigeno riportato sopra (fig. 147) ha la forma a sigaro, quando viene studiato a pressione atmosferica. Se la pressione esterna aumenta, la forma del diagramma non si modifica finché non si raggiunge la pressione critica dell'azoto, che è uguale a 33,5

atm (la pressione critica dell'ossigeno è più elevata ed è uguale a 49,7 atm). A partire da questa pressione la separazione delle fasi liquida e gassosa dell'azoto puro diventa impossibile. Perciò è chiaro che l'estremità di sinistra del sigaro deve staccarsi dalla corrispondente retta verticale ed il diagramma di stato assume la forma rappresentata schematicamente nella fig. 150. Le curve d'evaporazione e di liquefazione si riuniscono in un punto K detto *critico*. L'esistenza di questo punto significa che la separazione di una miscela in una fase liquida ed una fase gassosa è possibile soltanto per gli stati che si trovano all'interno della curva chiusa $BGKB$. Fuori di questa curva non è possibile l'esistenza di uno stato a due fasi, e la distinzione tra liquido e gas assume un carattere convenzionale.

Notiamo a questo proposito un effetto peculiare che si manifesta durante la condensazione delle miscele gassose. Per studiare quest'effetto, è più comodo utilizzare il diagramma P, c (c è la concentrazione). Consideriamo la parte del diagramma P, c nei dintorni del punto critico (fig. 151). Utilizzando le variabili P, c la regione a due fasi è situata al disotto, e non al di sopra del punto critico. Quando il sistema è sottoposto a una compressione isoterma, il suo stato si sposta lungo la retta verticale AB. La condensazione della miscela gassosa comincerà al punto A, dove la quantità di liquido è ancora uguale a zero. Al crescere della compressione, la fase

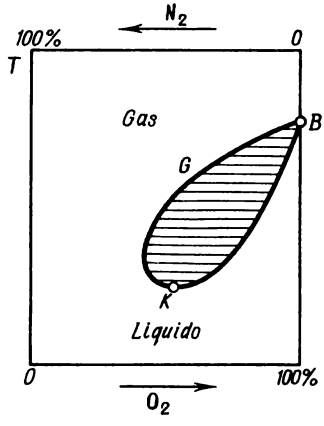

Fig. 150.

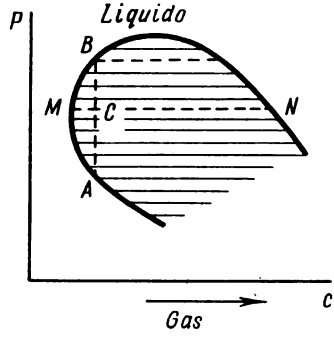

Fig. 151.

liquida aumenta. Nel punto C il rapporto tra le masse di liquido e di vapore è uguale al rapporto delle lunghezze dei segmenti MC e CN. Ma una ulteriore compressione implicherà di nuovo la diminuzione della quantità di liquido, finché al punto B il liquido sparirà del tutto. Questo fenomeno si dice *condensazione inversa*.

5. Consideriamo ora i diagrammi di stato delle miscele solide e liquide. Sono possibili diagrammi del tipo a sigaro (ad esempio, per Ag-Au,

Cu-Ni, AgCl-NaCl), diagrammi aventi un minimo (ad esempio, Cr-Fe, Ti-Zr, LiCl-NaCl) oppure un massimo (ad esempio, Na_2SO_4-$CaSO_4$, stearina-palmitina). Per tutti questi diagrammi sono validi i ragionamenti svolti per le miscele liquide e gassose. Ad esempio, nella fig. 152 è riportato il diagramma di stato per la lega oro-argento. La regione al di sopra della curva superiore rappresenta lo stato liquido, ed al di sotto della curva inferiore quello solido. La regione tratteggiata compresa tra le due curve corrisponde ad un sistema a due fasi costituito da un liquido e da un solido. Quando si riscalda una lega solida, la fusione ha inizio solo quando si raggiunge la curva *A*. A misura che la temperatura aumenta, aumenta la quantità di miscela fusa finché sulla curva *B* tutta la miscela si trova in fase liquida. I punti di fusione di una miscela a composizione data occupano un intervallo di temperatura finito, ed inoltre ad ogni punto di fusione corrisponde una relazione ben determinata tra le fasi liquida e solida.

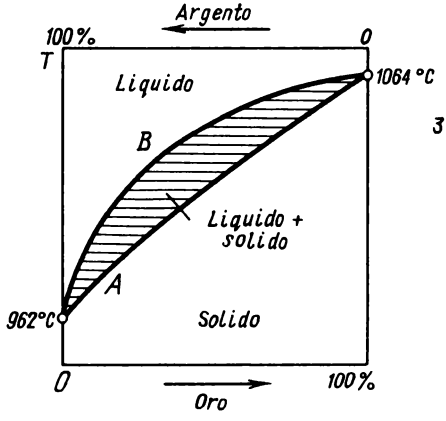

Fig. 152.

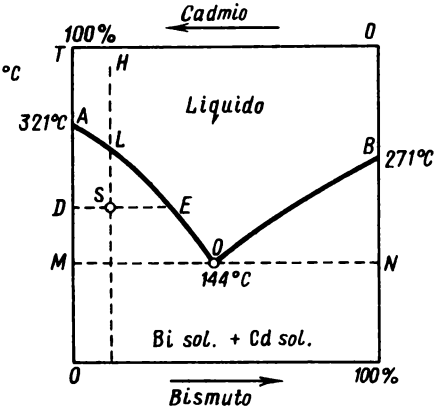

Fig. 153.

6. I diagrammi di stato per i sistemi bismuto-cadmio (fig. 153) o piombo-antimonio hanno un carattere del tutto diverso. Essi sono caratterizzati dal fatto che i componenti del sistema non formano cristalli misti. I punti *A* e *B* sono i punti di fusione di cadmio e bismuto puri. Se si aggiunge una certa quantità di bismuto al cadmio, si abbassa il punto di solidificazione della soluzione liquida bismuto-cadmio. Se la concentrazione di bismuto aumenta, la temperatura di solidificazione della miscela liquida diminuisce. In modo analogo si comporta la curva di solidificazione della soluzione liquida di cadmio nel bismuto. Queste curve s'intersecano nel punto *O* detto *punto eutettico*. La regione al di sopra della curva *AOB* rappresenta una miscela liquida omogenea di bismuto e di cadmio. La regione al di sotto della retta orizzontale *MON* corrisponde ad un sistema a due fasi costituito da cristalli di bismuto e cristalli di cadmio. La regione limitata

dalla curva chiusa *AOMA* rappresenta un sistema a due fasi, costituito da cristalli di cadmio e da un bagno fuso di cadmio e di bismuto. La composizione del bagno fuso (fase liquida) è la stessa in tutti i punti di una retta orizzontale *DE* che intersechi la regione considerata. Questa composizione è data dall'ascissa del punto d'intersezione *E* della retta menzionata con la curva di fusione *AOE*, dove tutta la sostanza esiste sotto forma di un bagno fuso. Il tenore delle fasi liquida e solida in un certo punto *S* della regione considerata è dato dalla regola della leva: le quantità di cadmio solido e di bagno fuso sono inversamente proporzionali alle lunghezze dei segmenti *DS* e *SE*. Analogamente, la regione limitata dalla curva chiusa *OBNO*, rappresenta una miscela a due fasi costituita da cristalli di bismuto e dal bagno fuso di questo metallo con il cadmio.

Consideriamo il processo di solidificazione di una miscela liquida quando essa si raffredda lungo la retta verticale *HL*. Al punto *L* dal bagno fuso cominceranno a formarsi cristalli di cadmio. Il sistema si arricchisce in bismuto e la sua temperatura di solidificazione s'abbassa. Poi il processo di solidificazione procede lungo la curva *LEO* fino al punto eutettico *O*. A questo punto si arresta l'abbassamento di temperatura finché non si solidifichi tutto il liquido. Al punto *O* continueranno a precipitare i cristalli di cadmio rimasto nel liquido, e comincerà a cristallizzare il bismuto. In questo modo il tenore relativo di cadmio e di bismuto resta costante durante tutto il processo di cristallizzazione. Il punto eutettico *O* è il *punto d'equilibrio dove coesistono tre fasi*: la miscela liquida cadmio-bismuto, i cristalli di cadmio e quelli di bismuto. Visto che al punto eutettico la cristallizzazione di entrambe le componenti avviene simultaneamente, la miscela cristallina in questo punto è composta da cristalli di cadmio e di bismuto molto piccoli. Questa miscela si chiama *miscela eutettica*. A sinistra del punto eutettico, nella regione situata al di sotto della retta *MN*, nella miscela eutettica sono incorporati cristalli di cadmio più grandi precipitati prima, ed a destra del punto *O*, ancora al disotto della retta *MN*, la miscela eutettica contiene grossi cristalli di bismuto, solidificati ad una temperatura più elevata.

XII. SIMMETRIA E STRUTTURA DEI CRISTALLI

§ 129. *Simmetria dei corpi*

1. La simmetria di un corpo esprime la proprietà che certi spostamenti riconducono il corpo in una posizione tale da essere indistinguibile dalla posizione iniziale. Questi spostamenti vengono detti *operazioni di simmetria*. Queste operazioni non debbono essere accompagnate da alcuna deformazione (estensione, compressione, ecc.) che modifichi le distanze tra i punti del corpo. Si distinguono le seguenti operazioni di simmetria: 1) la *traslazione* di tutti i punti di un corpo di una stessa distanza, 2) la *rotazione* del corpo di un angolo dato attorno ad un asse, 3) la *riflessione* rispetto ad un *piano*, 4) l'*inversione* rispetto ad *un punto*, nonché tutte le combinazioni possibili di queste operazioni semplici.

Per riflessione di un corpo rispetto ad un piano Π s'intende un'operazione che trasferisce ciascun punto di un corpo in un punto che è il suo simmetrico rispetto a questo piano (fig. 154). Se prendiamo il piano Π come piano coordinato XY di un sistema di coordinate cartesiano, per riflessione il punto (x, y, z) si trasforma nel punto $(x, y, -z)$. Nel caso di due riflessioni o in generale di un numero pari di riflessioni rispetto ad uno stesso piano, si ottiene una *trasformazione identica*, in conseguenza della quale i corpi ritornano nella posizione iniziale. Un esempio di riflessione rispetto ad un piano è dato da un corpo e la sua immagine virtuale in uno specchio piano.

Tutte le operazioni di simmetria possono essere ridotte ad operazioni di riflessione rispetto ad un piano effettuate in successione. Ad esempio, la rotazione di un angolo α può essere ottenuta mediante due riflessioni successive rispetto a due piani OA e OB, che s'intersecano sull'asse di rotazione O formando un angolo $1/2\ \alpha$ (fig. 155). Se allontaniamo l'asse di rotazione O all'infinito, cioè eseguiamo due riflessioni rispetto a due piani paralleli, la rotazione si trasforma in una traslazione. Se eseguiamo in successione tre riflessioni rispetto ai tre piani coordinati $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$, il punto (x, y, z) si trasformerà nel punto $(-x, -y, -z)$. Abbiamo così ottenuto una inversione rispetto all'origine delle coordinate. Dunque, *la simmetria di un corpo può essere caratterizzata per mezzo di sole operazioni di*

riflessione. Ma per una maggior evidenza della descrizione si consiglia di utilizzare anche operazioni di simmetria complesse, che come abbiamo visto, si possono sempre ricondurre ad una successione di riflessioni rispetto ad un piano.

Certi punti geometrici, rette e piani disposti in modo simmetrico rispetto ad un corpo, sono detti *elementi di simmetria* del corpo: essi sono l'*asse di simmetria, il piano di simmetria, gli assi di rotazione-riflessione, il centro*

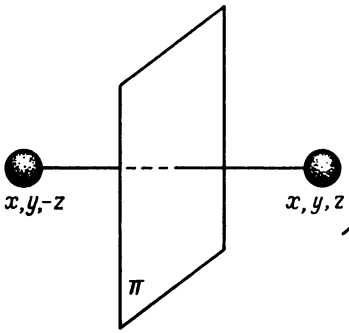

Fig. 154.

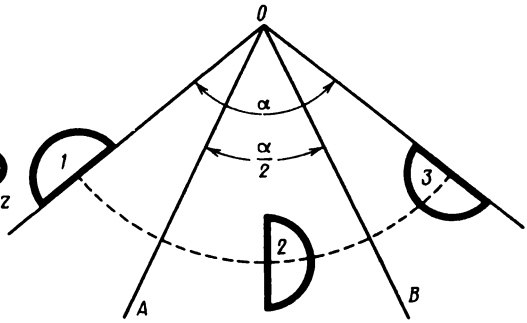

Fig. 155.

di simmetria, ecc. L'insieme di tutti gli elementi di simmetria di un corpo costituisce il suo *gruppo di simmetria*. I gruppi di simmetria che contengono le operazioni di riflessione, rotazione e inversione (esclusa la traslazione) sono detti *gruppi puntuali*. Tali gruppi lasciano fisso almeno un punto del corpo e descrivono la simmetria degli *oggetti a dimensioni finite*: atomi, molecole, poliedri, ecc. I gruppi di simmetria che, insieme con le operazioni enumerate, includono anche la traslazione, caratterizzano la simmetria dei *sistemi infiniti* a struttura periodica. Essi si chiamano *gruppi spaziali*.

2. Se una rotazione di un angolo $\varphi_n = 2\pi/n$ ($n = 2, 3, 4, \ldots$) attorno ad un certo asse fa coincidere il corpo con sé stesso, quest'asse si chiama *asse di rotazione* o *asse di simmetria di ordine n*. Nel seguito, per brevità conveniamo di indicare con lo stesso simbolo sia l'elemento di simmetria che la corrispondente operazione di simmetria. Ad esempio, l'asse di rotazione di ordine n e la rotazione attorno ad esso di un angolo $2\pi/n$ verranno indicate con lo stesso simbolo C_n. Se $n = 1$, il corpo ruota di un angolo $\varphi_1 = 2\pi$, cioè ritorna nella posizione iniziale. Questa è dunque la trasformazione identica, alla quale non si può assegnare alcuna simmetria propria. Nel caso di una rotazione di un angolo $\varphi = p(2\pi/n)$, dove n è un numero intero, il corpo è evidentemente riportato in coincidenza con sé stesso. L'angolo φ può essere rappresentato nella forma $\varphi = 2\pi:(n/p)$. Di qui si vede che se n è multiplo di p, l'asse di rotazione C_n considerato sarà simultaneamente asse di rotazione di ordine inferiore n/p, cioè asse $C_{n/p}$. Ad esempio, l'asse geometrico AB di un prisma esagonale regolare (fig. 156) è un asse di rotazione di ordine 6, 3 e 2.

3. Se il corpo coincide con sé stesso in conseguenza di una riflessione speculare rispetto ad un certo piano, questo piano è *un piano di simmetria*, il quale insieme con la corrispondente operazione di riflessione, viene indicato con σ. Ad esempio, il corpo umano, senza tener conto della disposizione degli organi interni (il cuore si trova a sinistra), presenta un piano di simmetria che lo divide in due metà simili, la parte destra e la parte sinistra.

L'esistenza in un corpo di un asse di rotazione di ordine qualsiasi non implica che esso possieda un piano di simmetria passante per quest'asse. Così, un prisma esagonale regolare (fig. 156) possiede sei piani di simmetria passanti per l'asse AB. Se prendiamo un insieme di prismi identici con asse comune ma ruotati gli uni rispetto agli altri di un angolo arbitrario, l'asse di rotazione sussisterà ma, in generale, non ci saranno piani di simmetria passanti per quest'asse.

4. L'operazione di rotazione di un corpo attorno ad un asse fisso di un angolo $2\pi/n$ seguita da una riflessione rispetto ad un piano perpendicolare allo stesso asse, è detta *trasformazione di rotazione-riflessione*. Se in conseguenza di una tale operazione combinata il corpo coincide con sé stesso il corrispondente asse è detto *asse di rotazione-riflessione di ordine n*. Così, il sistema di quattro punti $ABCD$ della fig. 157 possiede un asse di rotazione-riflessione del quarto ordine. Quest'asse è, evidentemente, anche un asse di

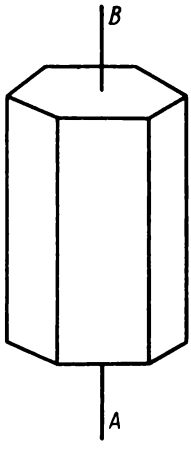

Fig. 156.

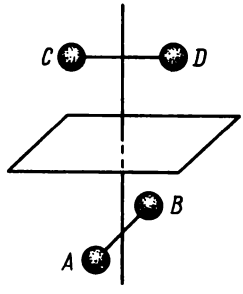

Fig. 157.

rotazione ordinario del secondo ordine. La trasformazione e l'asse di rotazione-riflessione vengono indicati con il simbolo S_n.

È facile vedere che, se n è dispari, l'asse di rotazione-riflessione di ordine n non è un nuovo elemento di simmetria, ma si riduce ad una combinazione di un asse di rotazione di ordine n C_n e di un piano di simmetria σ perpendicolare a questo asse. (Perciò, considerando gli assi rotazione-

riflessione, è sufficiente tener conto degli assi di ordine pari.) Ripetiamo l'operazione S_n per n volte. Il corpo ruota di un angolo 2π e viene sottoposto ad un numero dispari di riflessioni. Tutte queste operazioni sono equivalenti ad una sola riflessione nel piano σ. Dato che ciascuna di queste operazioni porta il corpo a coincidere con sé stesso, la stessa proprietà vale anche per l'operazione σ. Ciò dimostra che il piano σ è un piano di simmetria del corpo. Tenendone conto, applichiamo al corpo le operazioni σ e S_n: il corpo coinciderà con sé stesso. Ma l'insieme delle due operazioni σ e S_n equivale ad una rotazione C_n, quindi, l'asse S_n deve essere un asse di rotazione di ordine n del corpo.

5. Se in seguito ad un'inversione rispetto ad un punto O il corpo coincide con sé stesso, il punto O è detto *centro di simmetria* del corpo. Supponiamo che il corpo possegga un asse di rotazione-riflessione del secondo ordine S_2. Dimostriamo che in questo caso il punto O di intersezione tra l'asse S_2 ed il piano Π corrispondente ad esso, è il centro di simmetria di questo corpo. Infatti, una rotazione di 180° attorno all'asse S_2 (fig. 158) porta il punto A nella posizione A'. Una riflessione nel piano Π porta il punto A'

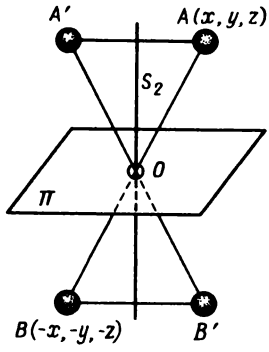

Fig. 158.

nella posizione B. Essendo S_2 un asse di rotazione-riflessione, nella posizione B deve trovarsi un punto del corpo identico al punto A. Ma i punti A e B sono disposti in modo simmetrico rispetto al punto O. Ciò significa che il punto O è il centro di simmetria del corpo. *Se un corpo possiede un asse di rotazione-riflessione del secondo ordine, esso possiede anche il centro di simmetria*. È vera anche la proposizione inversa: *se un corpo possiede un centro di simmetria, esso possiede necessariamente assi di rotazione-riflessione del secondo ordine in numero infinito*.

Dalla fig. 158 si vede che i tre elementi: il centro di simmetria, l'asse di rotazione del secondo ordine ed il piano di simmetria perpendicolare a questo asse non sono indipendenti. L'esistenza di una qualsiasi coppia di questi elementi di simmetria implica necessariamente l'esistenza del terzo. In-

fatti, supponiamo, ad esempio, che un corpo abbia un centro di simmetria ed un asse di rotazione del secondo ordine. Allora, se il punto A appartiene al corpo, per l'esistenza dell'asse di rotazione esso deve possedere un punto A' e per l'esistenza del centro di simmetria esso deve possedere anche i punti B e B'. Ma i punti A' e B, A e B' sono disposti in modo simmetrico rispetto al piano Π e, quindi, il piano Π è un piano di simmetria.

6. Per riflessione di un corpo rispetto ad un piano, può avvenire che si ottenga un corpo assolutamente identico a quello di partenza e che entrambi i corpi si possano far coincidere l'uno con l'altro per mezzo di sole rotazioni. Ma può anche succedere di trovare un corpo, il quale, benché simile a quello di partenza, ne differisca come, per esempio, la mano destra differisce dalla sinistra. Nessuna rotazione farà coincidere questi due corpi. Il primo caso si presenta quando il corpo è sufficientemente simmetrico, e cioè possiede un piano di simmetria o un asse di rotazione-riflessione ed in particolare un centro di simmetria. Il secondo caso si presenta quando questi elementi di simmetria mancano. La chimica organica fornisce numerosi esempi di sostanze le cui molecole, composte dagli stessi atomi, hanno configurazioni tali che una molecola può essere ottenuta da un'altra per riflessione speculare. Queste molecole si chiamano *isomeri ottici* o *stereoisomeri*. L'effetto stesso ha ricevuto il nome di *isomeria ottica* e fu scoperto da Pasteur (1822—1895). Facciamo un semplice esempio. Prendiamo una molecola di metano CH_4; essa ha una configurazione a tetraedro il cui centro è occupato dall'atomo di carbonio ed i vertici da quattro atomi d'idrogeno. Tale molecola ha piani di simmetria e perciò non possiede un'isomeria ottica. L'isomeria ottica manca anche se nella molecola di metano uno degli atomi d'idrogeno è sostituito con un atomo di cloro, oppure se due atomi d'idrogeno vengono sostituiti uno con un atomo di cloro e l'altro con un atomo di bromo. (In queste molecole esiste almeno un piano di simmetria.)

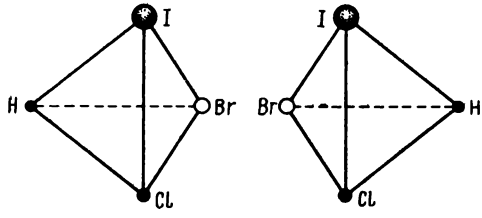

Fig. 159.

Ma se sostituiamo anche il terzo atomo d'idrogeno con lo iodio I, si ottiene una molecola di formula bruta CHClBrI che può esistere sotto forma di due stereoisomeri differenti, come si vede dalla fig. 159 (l'atomo di carbonio non è rappresentato).

Le proprietà fisiche di un isomero si possono rappresentare come proprietà che derivano da quelle dell'altro isomero ottenuto per riflessione ri-

spetto ad un piano. Queste proprietà possono differire l'una dall'altra nello stesso modo in cui la mano destra differisce dalla sinistra. In particolare, nelle soluzioni, gli stereoisomeri ottici ruotano il piano di polarizzazione di una luce polarizzata linearmente in sensi opposti, uno a destra, l'altro a sinistra. (Si suppone che la luce si propaghi verso l'occhio dell'osservatore.) Per questo uno viene detto *destrogiro* e l'altro *levogiro*.

Le reazioni chimiche tra isomeri destrogiri di due sostanze A e B evolvono nello stesso modo di quelle tra gli isomeri levogiri, una è l'immagine riflessa dell'altra. Per la stessa ragione l'isomero destrogiro A reagisce con l'isomero levogiro B nello stesso modo in cui l'isomero destrogiro B reagisce con l'isomero levogiro A. Ma nei primi due casi le reazioni procedono in modo sostanzialmente diverso dagli ultimi due. Tutto ciò è molto importante in biologia, perché le molecole che entrano nella composizione degli organismi viventi, sono asimmetriche e capaci di formare stereoisomeri.

Supponiamo che le molecole A e B non siano isomeri ottici, ma siano in grado di formare, per reazione chimica, molecole dotate di attività ottica. In questo caso sono possibili due tipi di reazioni:

$$1)\ A + B = (AB)_{\text{destr}}; \quad 2)\ A + B = (AB)_{\text{lev}}.$$

Per riflessione in uno specchio, le molecole A e B coincidono con sé stesse, l'isomero destrogiro AB sarà sostituito da quello levogiro, e viceversa. Queste reazioni diventano

$$1)\ A + B = (AB)_{\text{lev}}; \quad 2)\ A + B = (AB)_{\text{destr}},$$

cioè la prima reazione sarà sostituita con la seconda e viceversa. Ne segue che per reazione di A con B si ottiene sia l'isomero destrogiro, che quello levogiro, ed in eguale quantità.

§ 130. *Reticoli cristallini*

1. La principale caratteristica dei cristalli, che li distingue dai liquidi e dai solidi amorfi, è la *periodicità della disposizione spaziale degli atomi, delle molecole o degli ioni*, dai quali è composto il cristallo. Tale periodicità ha ricevuto il nome di *ordine a grande distanza* [1]. Per brevità, in seguito diremo che i cristalli sono costituiti da atomi, benché possano essere sia molecole che ioni. L'insieme degli atomi collocati in maniera regolare forma una struttura periodica detta *reticolo cristallino*. I punti nei quali sono collocati gli atomi stessi (più precisamente, i punti rispetto ai quali gli atomi eseguono oscillazioni termiche o di punto zero) si chiamano *nodi del reticolo cristallino*. Se ci interessiamo soltanto alla periodicità della distribuzione spaziale degli atomi, possiamo fare astrazione dalla loro struttura in-

[1] Nei corpi amorfi e liquidi un collocamento ordinato delle particelle coinvolge solo atomi vicini (ordine a corta distanza).

terna e considerare gli atomi come punti geometrici. In questo senso viene introdotta la nozione di *reticolo spaziale*. La rappresentazione del reticolo spaziale nella cristallografia è stata introdotta dal cristallografo e matematico francese Auguste Bravais (1811—1863). In questo modo vennero poste le fondamenta dello studio teorico della simmetria dei cristalli. Una dimostrazione sperimentale indiretta venne per la prima volta ottenuta nel noto esperimento di Laue (1879—1960) e dei suoi collaboratori Friedrich (1883—1968) e Knipping (1883—1935) sulla diffrazione dei raggi X.

2. Per mettere in evidenza la simmetria interna di un cristallo supporremo che il reticolo cristallino sia esteso indefinitamente. La periodicità di un reticolo si manifesta nell'esistenza della cosiddetta *simmetria di traslazione*. Questo significa che esistono tre vettori non complanari $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ che sono caratterizzati dal fatto che una traslazione di un vettore

$$\boldsymbol{T} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3, \tag{130.1}$$

dove n_1, n_2, n_3 sono interi (ivi compresi gli zeri), porta il cristallo a coincidere con sé stesso. Questi spostamenti sono detti *traslazioni* ed il vettore $\boldsymbol{T}$ si chiama *vettore di traslazione*. Se fissiamo le direzioni dei vettori $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ e se la loro lunghezza è la minima possibile, con successive traslazioni lungo queste direzioni si può ottenere tutto il reticolo cristallino; i vettori

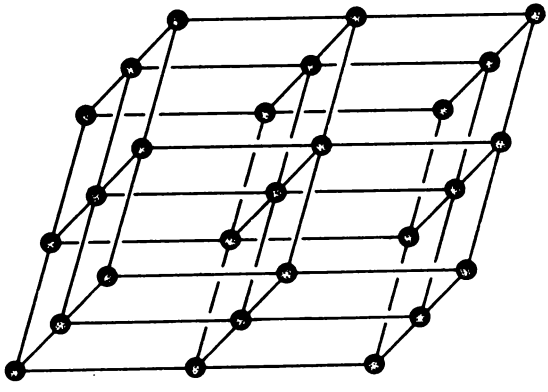

Fig. 160.

$\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ si dicono *vettori di base* (fondamentali) ed il loro insieme costituisce la *base del reticolo*. Il parallelepipedo di spigoli $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ si dice *parallelepipedo di base*. Insieme con i suoi atomi esso forma la cosiddetta *cella elementare* del reticolo cristallino. Se si conoscono la natura e la posizione degli atomi che costituiscono una *cella*, si può definire la base del reticolo cristallino. Le lunghezze degli spigoli a, b, c, sono i *periodi fondamentali (di base) del reticolo.*

Se la cella contiene otto atomi posti ai vertici del parallelepipedo fondamentale, ma non contiene nessun atomo posto al centro del volume e nes-

sun atomo al centro delle sue facce, si dice che questa è *una cella semplice o primitiva* (fig. 160). Tutte le altre celle si chiamano *multiple*. Gli stessi termini sono usati per indicare i corrispondenti reticoli e parallelepipedi. Visto che ogni vertice del parallelepipedo è comune ad otto celle elementari, ogni cella primitiva contiene un solo atomo. Un reticolo spaziale primitivo si chiama anche *reticolo di Bravais*. Si può costruirlo partendo da un solo punto, al quale si applicano tutte le traslazioni parallele agli spigoli del parallelepipedo di base $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$. Un reticolo cristallino composto può essere considerato come un insieme di reticoli di Bravais inseriti gli uni negli altri.

3. La scelta della base e con essa anche della cella elementare, non è univoca. Dimostriamo ciò con l'esempio di una rete, cioè con un reticolo piano (fig. 161). Si possono prendere, ad esempio, i parallelogrammi *ABCD* e *ACED* come celle elementari. In entrambi i casi la cella elementare contiene lo stesso numero di atomi di ogni specie (un atomo della specie *1*, un atomo della specie *2* ed un atomo della specie *3*). In generale, come vettori di base $\boldsymbol{a}_1'$, $\boldsymbol{a}_2'$, $\boldsymbol{a}_3'$ si possono prendere tutte le combinazioni lineari non complanari dei vettori $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ definiti dalla (130.1). È importante soltanto che, essendo fisse le direzioni dei vettori $\boldsymbol{a}_1', \boldsymbol{a}_2', \boldsymbol{a}_3'$, le loro lunghezze siano minime. Allora il numero di atomi di ogni specie in entrambe le celle elementari sarà lo stesso. Saranno gli stessi anche i volumi di tutte le celle del reticolo cristallino. Ciò si vede dal fatto che il volume di una cella elemen-

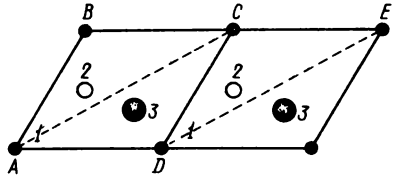

Fig. 161.

tare è $v = nV/N$, dove n è il numero totale di atomi di una cella elementare, N il numero di atomi di tutto il cristallo e V è il volume di quest'ultimo. L'espressione nV/N non dipende dalla scelta della base.

4. L'aspetto di un reticolo cristallino non sempre permette di stabilire facilmente se esso è primitivo o multiplo. Consideriamo un esempio, importante per l'ulteriore esposizione. Supponiamo di avere un reticolo spaziale primitivo il cui parallelepipedo di base sia un parallelepipedo a spigoli $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ (si veda la fig. 164, terza riga). Tale reticolo si chiama *reticolo ortorombico* semplice. Mettiamo al centro di ogni cella elementare un punto, ed otteniamo un nuovo reticolo spaziale detto *reticolo rombico a corpo centrato*. Se mettiamo un punto al centro di ogni faccia della cella elementare, si ottiene un reticolo *ortorombico a facce centrate*. A prima vista pare che entrambi questi reticoli siano multipli, ma in realtà non è così.

Infatti, i nodi di un reticolo a corpo centrato possono essere rappresentati dalle seguenti espressioni:

$$r = n_1 a + n_2 b + n_3 c \tag{130.2}$$

e

$$r = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)a + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)b + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right)c. \tag{130.3}$$

Scegliamo una nuova base del reticolo:

$$a' = \frac{-a + b + c}{2}, \quad b' = \frac{a - b + c}{2}, \quad c' = \frac{a + b - c}{2}, \tag{130.4}$$

cioè scegliamo come vettori di base quelli che uniscono il vertice di uno dei parallelepipedi con i centri dei tre parallelepipedi adiacenti ad esso. Si ha allora

$$a = b' + c', \quad b = c' + a', \quad c = a' + b',$$

e le espressioni (130.2) e (130.3) assumono la forma

$$r = (n_2 + n_3)a' + (n_3 + n_1)b' + (n_1 + n_2)c', \tag{130.2a}$$

$$r = (n_2 + n_3 + 1)a' + (n_3 + n_2 + 1)b' + (n_1 + n_2 + 1)c'. \tag{130.2b}$$

Ma entrambe queste espressioni sono contenute nell'equazione $r = m_1 a' + m_2 b' + m_3 c'$, solo se m_1, m_2, m_3 assumono tutti i possibili valori interi. Ne segue che i reticoli a corpo centrato sono primitivi.

Un ragionamento analogo si può utilizzare anche per il reticolo a facce centrate; è necessario solo prendere come nuovi vettori di base tre vettori che uniscono un vertice del parallelepipedo di base con i centri di tre facce adiacenti ad esso, per esempio,

$$a' = \frac{b + c}{2}, \quad b' = \frac{c + a}{2}, \quad c' = \frac{a + b}{2}. \tag{130.5}$$

Il parallelepipedo retto iniziale può essere scelto come cella elementare del reticolo ortorombico semplice, ma non per i reticoli a corpo centrato ed a facce centrate. Infatti, per traslazione dei vettori di base a, b, c non si possono riprodurre tutti i nodi del reticolo. Questo si può ottenere per mezzo delle traslazioni dei vettori definiti dalle (130.4) e (130.5). Pertanto per un reticolo a corpo centrato come parallelepipedo di base si può scegliere il parallelepipedo definito dalla (130.4) e per quello a facce centrate il parallelepipedo (130.5).

Per i reticoli a facce centrate ed a corpo centrato i parallelepipedi saranno, in generale, obliqui. Consideriamo il caso particolare in cui il parallelepipedo retto iniziale sia un cubo (si veda la fig. 164, prima fila). Allora l'angolo α tra i due vettori di base vicini (130.4), cioè l'angolo tra le diagonali spaziali del cubo, sarà definito dall'equazione $\sin(\alpha/2) = 1/\sqrt{3}$, dalla quale otteniamo $\alpha = 70° 32'$. Invece, gli angoli tra i vettori di base (130.5)

(cioè tra le diagonali delle facce vicine del cubo), sono uguali a 60°. Quindi, i reticoli a facce centrate ed a corpo centrato, ottenuti da un reticolo cubico semplice, saranno primitivi, ma non saranno reticoli cubici semplici.

5. Da ogni reticolo primitivo si può costruire un parallelepipedo detto *ridotto* mediante il seguente procedimento. Consideriamo tutti i vettori che uniscono a due a due i nodi del reticolo. Scegliamo il vettore di lunghezza minima e prendiamolo come vettore $\boldsymbol{a}_1$. Tra i vettori restanti scegliamo un vettore di lunghezza minima non collineare ad $\boldsymbol{a}_1$, e prendiamolo come vettore $\boldsymbol{a}_2$. Tra tutti i vettori restanti scegliamo un vettore di lunghezza minima $\boldsymbol{a}_3$ non collineare con $\boldsymbol{a}_1$ ed $\boldsymbol{a}_2$. I vettori di base $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ ed il parallelepipedo costruito su questi vettori sono detti ridotti. *La caratteristica essenziale di questo parallelepipedo è che esso è la cella primitiva del reticolo.* Per dimostrarlo osserviamo, prima di tutto, che i vertici di tutti i parallelepipedi di base, ivi compreso quello ridotto, occupano i nodi del reticolo. Supponiamo poi che all'interno del parallelepipedo ridotto si abbia un nodo M (fig. 162). Abbassiamo da M la perpendicolare MN sulla più vicina faccia del parallelepipedo. Abbassiamo dal piede N della perpendicolare una nuova perpendicolare NP sul più vicino spigolo della faccia contenente il punto N. Uniamo quindi il punto P con il vertice O più vicino. Dalla costruzione è chiaro che le lunghezze dei segmenti perpendicolari MN, NP e PO non possono essere superiori alla metà della lunghezza $a_3/2$ dello spigolo più lungo del parallelepipedo ridotto. Per il teorema di Pitagora, segue che $OM \leqslant \sqrt{3}\, a_3/2 < a_3$. Ciò significa che il vettore $\overrightarrow{OM}$ che unisce i nodi O e M è più corto del vettore $\boldsymbol{a}_3$ e non è complanare con vettori $\boldsymbol{a}_1$ ed $\boldsymbol{a}_2$. Ma ciò contraddice la supposizione che la base $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ sia ridotta. Ragionamenti analoghi concernenti reticoli lineari e piani, mostrano che non possono esistere nodi sugli spigoli e sulle facce del parallelepipedo ridotto. Il teorema dimostrato permette di prendere come parallelepipedo di base quello ridotto.

6. Nei ragionamenti matematici è spesso comodo, insieme con il reticolo spaziale, introdurre un sistema di punti ausiliario, detto *reticolo reciproco*. I vettori di base del reticolo reciproco sono i reciproci dei vettori $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$, cioè

$$\boldsymbol{a}_1^* = \frac{[\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3]}{([\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]\boldsymbol{a}_3)}, \quad \boldsymbol{a}_2^* = \frac{[\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{a}_1]}{([\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]\boldsymbol{a}_3)}, \quad \boldsymbol{a}_3^* = \frac{[\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]}{([\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]\boldsymbol{a}_3)} \tag{130.6}$$

(si veda il vol. I, § 7, problema 9). I volumi del parallelepipedo di base dei reticoli diretto e reciproco sono legati dalla relazione

$$VV^* = 1. \tag{130.7}$$

Problema

Dimostrare che il reticolo reciproco non dipende dalla scelta della cella elementare.

Soluzione. Passiamo ad una nuova base definita dai vettori

$$a_1' = a_1 + n_2 a_2, \quad a_2' = a_2, \quad a_3' = a_3. \tag{130.8}$$

Poiché i volumi V dei parallelepipedi di base in entrambe le basi sono gli stessi, i nuovi vettori di base del reticolo reciproco sono:

$$a_1'^* = \frac{1}{V}[a_2' a_3'] = a_1^*,$$

$$a_2'^* = \frac{1}{V}[a_3' a_1'] = \frac{1}{V}[a_3 a_1] + \frac{n_2}{V}[a_3 a_2] = a_2^* - n_2 a_1^*,$$

$$a_3'^* = \frac{1}{V}[a_1' a_2'] = \frac{1}{V}[a_1 a_2] = a_3^*.$$

Nel reticolo reciproco si può utilizzare una nuova base

$$b_1^* = a_1^*, \quad b_2^* = a_2'^* + n_2 a_1^* = a_2^*, \quad b_3^* = a_3^*.$$

Ma questa base coincide con la (130.6) e pertanto coincidono i corrispondenti reticoli reciproci. Nel caso generale per passare ad una nuova base si utilizzano trasformazioni simili a quelle (130.8), e pertanto il risultato enunciato resta valido anche in questo caso.

§ 131. *Sistemi cristallini*

1. Oltre alla simmetria di traslazione ogni reticolo cristallino possiede anche altri elementi di simmetria. Ad esempio, ogni reticolo spaziale semplice ha un centro di simmetria. Come si può facilmente vedere, in questo caso il centro di simmetria può trovarsi sia in uno dei vertici, sia al centro del parallelepipedo elementare del reticolo, oppure a metà dei suoi spigoli o al centro delle sue facce. La base definisce il reticolo primitivo in modo univoco. La proposizione inversa non è vera: per uno stesso reticolo, la base può essere scelta in molti modi. Pertanto la simmetria del parallelepipedo di base non coincide in generale con quella del reticolo costruito su questa base.

2. I corpi di dimensioni finite, ad esempio le molecole, possono avere assi di simmetria di rotazione e di rotazione-riflessione di ogni ordine. I reticoli cristallini illimitati, sia semplici che multipli, si comportano in un altro modo. *Gli assi di rotazione e di rotazione-riflessione di un reticolo cristallino possono essere solo assi di simmetria del 2°, del 3°, del 4° o del 6° ordine. Altri assi nel reticolo cristallino sono impossibili.* Per dimostrare quest'affermazione prendiamo due nodi qualsiasi identici vicini A e B su una linea di nodi AB, cioè su una retta contenente un'infinità di atomi del reticolo (fig. 163). Se nel nodo A passa un asse di rotazione di ordine n, la retta parallela ad esso, passante per il punto B, è anch'essa un asse di rotazione dello stesso ordine. Fissiamo questi assi nello spazio e conveniamo di chiamarli assi A e B. Ruotiamo tutto il reticolo attorno all'asse B di un angolo $\varphi \equiv \varphi_n = 2\pi/n$. L'atomo che occupava la posizione A, passerà nella posizione A', e tutto il reticolo coincide con sé stesso. La posizione in cui si trovava l'atomo A viene occupata da un atomo identico. Eseguiamo ora una rotazione dello stesso angolo φ attorno all'asse A, ma nel senso oppo-

sto. Il reticolo coincide ancora con sé stesso. L'atomo che occupava la posizione B si sposta nella posizione B' e gli atomi che si trovavano in B ed A' vengono sostituiti da atomi identici. Se i punti A' e B' coincidono si ha $\varphi = 60°$, e gli assi A e B sono assi di rotazione del sesto ordine. Se, invece, i punti A' e B' non coincidono, la retta $B'A'$ corrisponde ad una retta di nodi del reticolo, poiché essa è parallela alla retta AB. Per definizione, A e B sono nodi identici e vicini appartenenti alla retta AB, e pertanto la lunghezza AB è il periodo fondamentale per entrambe le linee dei nodi AB e $B'A'$. Quindi, la lunghezza $B'A'$ deve essere multipla di AB. Ma $B'A' = AB(1 - 2\cos\varphi)$. Perciò il numero $1 - 2\cos\varphi$ deve essere intero (il caso in cui questo numero s'annulla, cioè quando $\cos\varphi = 1/2$, è stato considerato sopra). Ciò è possibile se e solo se $\cos\varphi = 0, -1/2, -1$. A questi valori corrispondono angoli di rotazione $\varphi = 90°, 120°, 180°$, cioè gli assi di rotazione del 4°, del 3° e del 2° ordine. Associando a ciascuna ro-

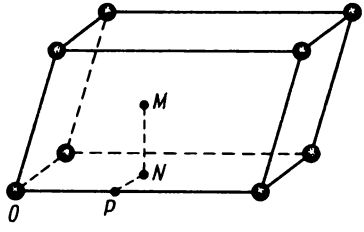

Fig. 162.

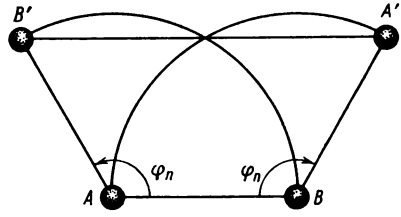

Fig. 163.

tazione una riflessione rispetto ad un piano, è facile estendere la dimostrazione riportata agli assi di rotazione-riflessione.

3. Un reticolo spaziale multiplo è composto da più reticoli primitivi semplici (reticoli di Bravais). Conformemente alla simmetria dei reticoli primitivi tutti i cristalli possóno essere classificati in sette sistemi cristallini. Si tratta di *una simmetria puntuale* che include tutti gli elementi di simmetria esclusi quelli di traslazione, cioè il centro di simmetria, i piani e gli assi di rotazioni di ordini differenti. In sostanza, la classificazione dei cristalli è effettuata secondo il numero di assi di rotazione di ordini differenti che possiede il reticolo di Bravais.

Ricordiamo che la simmetria di un reticolo spaziale non coincide necessariamente con quella del parallelepipedo di base, sul quale è costruito il reticolo. Ma Bravais ha notato che per ogni reticolo semplice, escluso quello esagonale, si può costruire un parallelepipedo caratterizzato da tutti gli elementi di simmetria (esclusa la traslazione) del reticolo. Il più piccolo di questi parallelepipedi si dice *maglia di Bravais*. Se il parallelepipedo diventa un cubo, la maglia di Bravais è *un cubo*. Bravais ha dimostrato che possono esistere sei tipi di reticoli primitivi (o semplici) per i quali il parallelepipedo di Bravais è primitivo. Se aggiungiamo ad essi il reticolo esagonale, si ottengono in totale 7 tipi di reticoli che contengono tutte le possibili com-

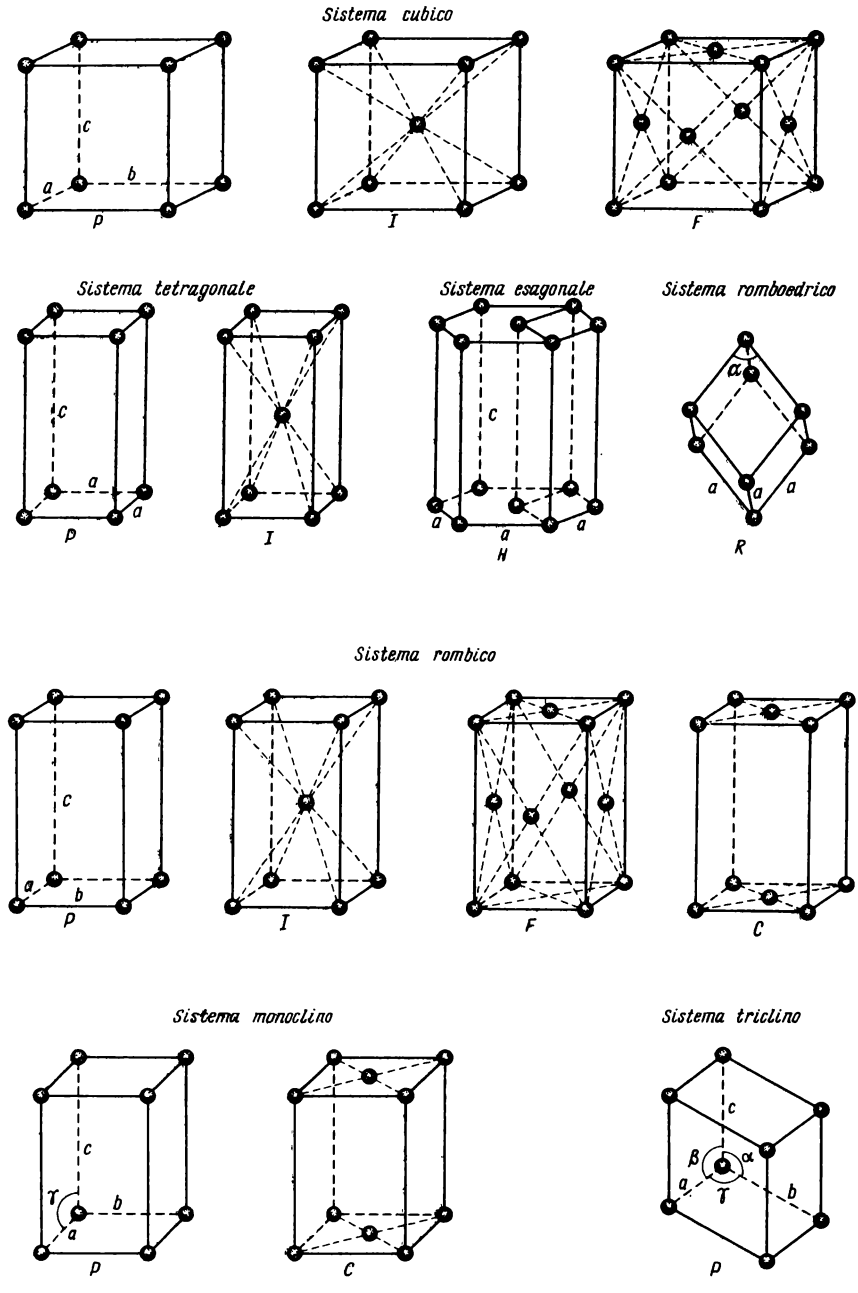
Sistema cubico
c
a
b
P
I
F
Sistema tetragonale
c
a
a
P
I
Sistema esagonale
c
a
a
a
H
Sistema romboedrico
α
a
a
a
R
Sistema rombico
c
a
b
P
I
F
C
Sistema monoclino
c
γ
b
a
P
C
Sistema triclino
c
β
α
a
γ
b
P

Fig. 164.

binazioni degli elementi di simmetria. La possibilità di avere strutture a facce centrate o a corpo centrato non modifica la simmetria del reticolo, ma implica l'esistenza di altri 7 tipi di reticoli di Bravais. Dunque, esistono 14 tipi dei reticoli di Bravais che sono ripartiti in 7 sistemi cristallini. Descriviamo questi sistemi ed i corrispondenti reticoli di Bravais.

Sistema cubico. I reticoli di questo sistema presentano il più alto grado di simmetria. Il parallelepipedo di Bravais è in questo caso un cubo (fig.

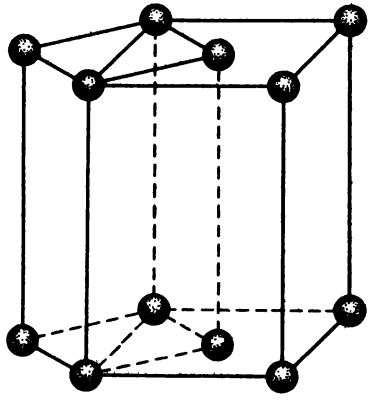

Fig. 165.

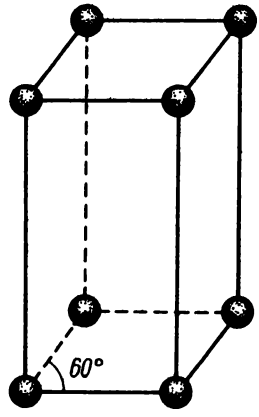

Fig. 166.

164). Esistono tre tipi di reticoli di Bravais nel sistema cubico: reticolo cubico *semplice* (indicato con P), reticolo cubico *centrato* (denotato con I) e reticolo cubico a *facce centrate* (denotato con F). Come è stato detto nel § 130, punto 4, il parallelepipedo di Bravais di un reticolo cubico semplice è anche la sua cella elementare definita dai vettori di base. Per gli altri due reticoli i parallelepipedi di base sono obliqui, e pertanto questi parallelepipedi sono caratterizzati da un grado di simmetria più piccolo. La lunghezza dello spigolo del cubo di Bravais, per tutti e tre i reticoli cubici, è l'*unico parametro spaziale* caratteristico del reticolo. Questa lunghezza è detta costante di reticolo ed è di solito indicata con a. I reticoli cristallini del sistema cubico hanno 13 assi di rotazione: 6 assi del secondo ordine, 4 assi del terzo ordine e 3 assi del quarto ordine. Gli assi di simmetria binari uniscono i centri degli spigoli opposti del cubo di Bravais, quelli ternari i suoi vertici opposti e quelli quaternari i centri delle facce opposte.

Sistema tetragonale (o quadratico). Il parallelepipedo di Bravais ha la forma di un prisma retto a base quadrata (fig. 164). Insieme con il reticolo primitivo (P) esiste anche il reticolo quadratico a corpo centrato (I). La centratura delle basi non fornisce reticoli di tipo nuovo, essa implica la divisione del reticolo iniziale in due reticoli primitivi dello stesso tipo di quello iniziale (fig. 165). Non dà niente di nuovo neanche la centratura di tutte le facce del reticolo iniziale, essa trasforma quest'ultimo in reticoli centrati dello stesso sistema. Dunque, esistono solo due reticoli di Bravais nel siste-

ma tetragonale: *semplice* e *a corpo centrato*. Questi reticoli hanno 4 assi di rotazione del secondo ordine ed un asse di rotazione del quarto ordine. Quest'ultimo unisce i centri delle basi quadrate, mentre i due assi binari collegano i centri delle facce laterali e gli altri due i punti medi degli spigoli del parallelepipedo di Bravais. Il reticolo tetragonale è definito da due parametri: la lunghezza a del lato della base quadrata e la sua altezza c.

Sistema esagonale (il suo reticolo è indicato con H). Per i cristalli di questo sistema la nozione di parallelepipedo di Bravais è priva di significato. Il parallelepipedo fondamentale è un prisma retto che ha come base un rombo il cui angolo acuto è di 60° (fig. 166). Ma tale parallelepipedo non riflette la simmetria del reticolo spaziale. Per ottenere questa simmetria tre parallelepipedi sono uniti insieme in modo da formare un prisma esagonale regolare. Quest'ultimo caratterizza interamente la simmetria del reticolo esagonale. I nodi del reticolo spaziale occupano i vertici ed i centri delle basi dei prismi esagonali. Un reticolo esagonale è definito da due parametri: la lunghezza a di un lato di base e l'altezza c del prisma. Il reticolo H possiede un asse di simmetria del sesto ordine e 6 assi di rotazione del secondo ordine, perpendicolari all'asse senario.

Sistema romboedrico (il reticolo è indicato con il simbolo R). Il parallelepipedo di Bravais è un romboedro il quale può essere ottenuto per compressione o estensione di un cubo lungo la sua diagonale spaziale. Tutte le facce del romboedro sono rombi uguali. L'unico reticolo di Bravais di questo sistema è semplice, ed è caratterizzato da due parametri: la lunghezza a degli spigoli del parallelepipedo di Bravais e l'angolo α tra questi spigoli (per $\alpha = 90°$ il romboedro si trasforma in un cubo). Le quattro diagonali spaziali di un cubo sono assi di rotazione ternari. Nel caso di una compressione o estensione del cubo lungo una di queste diagonali, quest'ultima resta asse di simmetria ternario, mentre le altre diagonali diventano assi binari. I restanti sette assi di simmetria del cubo cessano di esserlo. Dunque, il reticolo romboedrico ha quattro assi di rotazione: un asse ternario e tre assi binari.

Sistema ortorombico. Il parallelepipedo di Bravais è un parallelepipedo rettangolo con tre spigoli di diversa lunghezza a, b, c che sono i parametri del reticolo. Esistono quattro tipi di reticolo di Bravais: *semplice* (P), *a corpo centrato* (I), *a basi centrate* (C) ed *a facce centrate* (F). Ci sono tre assi di simmetria, paralleli agli spigoli del parallelepipedo di Bravais, e sono assi binari.

Sistema monoclino. Il parallelepipedo di Bravais è retto e la sua base è un parallelogramma qualsiasi. Il reticolo monoclino è caratterizzato da quattro parametri: le lunghezze a, b, c degli spigoli del parallelepipedo di Bravais e dall'angolo β tra due di questi spigoli (gli altri angoli sono retti). Il reticolo possiede un solo asse di simmetria del secondo ordine, che unisce i centri delle basi del parallelepipedo di Bravais.

Sistema triclino. I reticoli di questo sistema sono solo semplici (P). Il

parallelepipedo di Bravais può essere di forma qualsiasi e perciò i reticoli del sistema triclino sono caratterizzati dal più piccolo grado di simmetria: essi possiedono solo un centro di simmetria e non possiedono assi di simmetria. I parametri del reticolo sono le lunghezze a, b, c degli spigoli del parallelepipedo di Bravais e gli angoli α, β, γ tra questi spigoli.

L'appartenenza di un reticolo di Bravais ad un sistema cristallino è univocamente determinata dal numero e dalla natura degli assi di simmetria, come indicato dalla tabella che segue.

Sistemi	Numero di assi di simmetria di ordine				Numero totale di assi di simmetria
	2	3	4	6	
Cubico	6	4	3	—	13
Tetragonale	4	—	1	—	5
Esagonale	6	—	—	1	7
Romboedrico	3	1	—	—	4
Rombico	3	—	—	—	3
Monoclino	1	—	—	—	1
Triclino	—	—	—	—	—

Bravais ha dedotto tutti e quattordici i tipi di reticolo da considerazioni puramente geometriche, senza far intervenire alcun principio di fisica. Si può dunque dire che i reticoli di Bravais sono reticoli *geometricamente possibili*. Tutti questi reticoli si trovano in natura e possiamo scoprirli con *una osservazione diretta*, senza studi geometrici. Questa osservazione riguarda anche il seguente paragrafo.

§ 132. *Gruppi spaziali e classi di simmetria*

1. I reticoli spaziali primitivi, dai quali è composto un reticolo cristallino multiplo, possono differire sostanzialmente da quest'ultimo per la loro simmetria. Consideriamo, ad esempio, un reticolo tetragonale primitivo la cui base è rappresentata nella fig. 167,*a*. Attraverso ogni nodo di questo reticolo passa un asse di simmetria quaternario, perpendicolare al piano della figura. Sovrapponiamo a questo reticolo altri due reticoli semplici identici, come è mostrato nella fig. 167,*b*. Se i nodi del reticolo primitivo iniziale risulteranno al centro dei nodi dei reticoli primitivi sovrapposti, l'asse di simmetria quaternario precedente diventa, nel reticolo multiplo, asse binario. Se ciò non ha luogo, l'asse di rotazione sparisce totalmente. In entrambi i casi la simmetria del reticolo diminuisce.

2. A quanto esposto sopra è necessario aggiungere che in un reticolo multiplo sono possibili nuovi elementi di simmetria: *assi elicoidali* e *piani di slittamento*. Si dice asse elicoidale di ordine n una retta tale che, per una rotazione di un angolo $2\pi/n$ e per una traslazione di lunghezza definita,

parallelamente a questa retta, il reticolo coincide con sé stesso. A titolo d'esempio nella fig. 168 sono rappresentati tre assi elicoidali quaternari. Il primo di questi assi è « *destro* » e il secondo « *sinistro* ». Se si guarda lungo l'asse elicoidale nella direzione di spostamento, nel primo caso per far

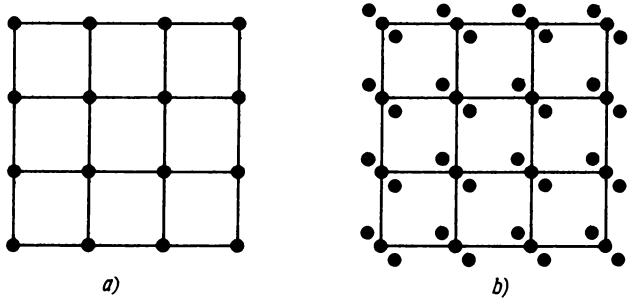

Fig. 167.

coincidere con sé stesso il reticolo, occorre ruotarlo di 90° verso destra, e nel secondo caso verso sinistra. Nel terzo caso la rotazione può essere effettuata nei due sensi. In natura, il quarzo si presenta in due modificazioni, una delle quali ha un asse elicoidale « destro » e l'altra un asse elicoidale « sinistro ». Questo è un caso particolare del cosiddetto *enantiomorfismo*

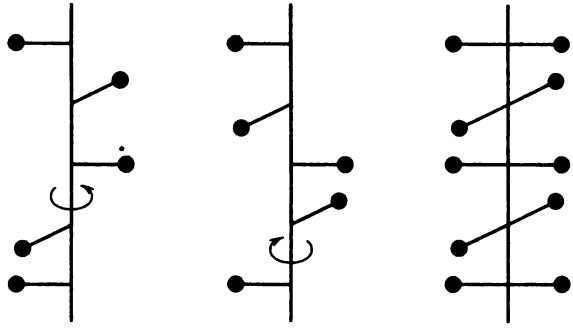

Fig. 168.

dei cristalli. L'enantiomorfismo è analogo all'isomeria ottica delle molecole (cfr. § 129) e consiste nel fatto che esistono reticoli cristallini che sono immagini speculari l'uno dell'altro ed inoltre tali che non possono essere fatti coincidere l'uno con l'altro da nessuna rotazione nello spazio. Come per le molecole, l'enantiomorfismo è possibile solo per reticoli che non possiedono né piani, né centri, né assi di rotazione-riflessione.

Si dice piano di slittamento una riflessione su un piano combinata con una traslazione data in una direzione parallela al piano, che permette al reticolo di coincidere con sé stesso.

3. Un reticolo spaziale multiplo possiede una simmetria di traslazione oltre agli altri elementi di simmetria: assi di simmetria semplici ed elicoidali, assi di rotazione-riflessione, piani di simmetria semplici e di slittamento. *L'insieme di tutti gli elementi di simmetria di un reticolo spaziale forma il suo gruppo spaziale*. Il gruppo spaziale caratterizza nel modo più completo la simmetria della struttura interna dei cristalli. Basandosi su considerazioni geometriche, E.S. Fiodorov (1853-1919) ha dimostrato nel 1890 che *possono esistere soltanto 230 gruppi spaziali differenti* che si ripartiscono tra i sistemi cristallini come segue: cubico — 36, tetragonale — 68, esagonale — 27, romboedrico — 59, ortorombico — 25, monoclino — 13, triclino — 2.

Tra questi 230 gruppi spaziali, 11 coppie differiscono solo per le direzioni di rotazione degli assi elicoidali; questi sono *i gruppi enantiomorfi*. Sembra che non tutti i gruppi di Fiodorov siano realizzati in natura, poiché per 53 gruppi non si è per ora trovato alcun cristallo corrispondente.

4. Definiamo ora la nozione di classe dei reticoli cristallini. In molti fenomeni fisici, la struttura atomica delle sostanze non si manifesta in modo diretto. Tali fenomeni, detti *macroscopici*, possono essere descritti nel quadro di una rappresentazione di un corpo come *un mezzo continuo*, caratterizzato da *parametri macroscopici*. Così avviene, ad esempio, quando si considera la dilatazione termica dei corpi o la loro deformazione.

Nella cristallografia l'approccio basato sulla nozione di *mezzo continuo si deve considerare come un caso limite di reticolo cristallino*. La distanza tra i nodi vicini del reticolo non può figurare tra i parametri che caratterizzano le proprietà di un mezzo continuo. Queste distanze debbono essere considerate come quantità infinitamente piccole e possono essere trascurate. Ma i loro rapporti restano quantità *finite* e possono essere utilizzati come parametri macroscopici dei mezzi continui. Prendiamo, per esempio, un reticolo tetragonale primitivo. I suoi parametri macroscopici sono le lunghezze a e c degli spigoli del corrispondente parallelepipedo primitivo (si veda fig. 164). Come parametri di un reticolo si possono anche prendere, per esempio, la lunghezza a dello spigolo ed il rapporto $\varepsilon = c/a$. Passando ad un mezzo continuo, il parametro a s'annulla e deve essere eliminato ($a = 0$). Resta un solo parametro macroscopico ε che conserva valore finito nel passaggio al limite. È chiaro che il mezzo continuo ottenuto in conseguenza di questo passaggio al limite, sarà *omogeneo* ma, in generale, *anisotropo*.

Dire che un mezzo è *omogeneo* significa che tutti i punti del mezzo continuo sono identici. Tutte le traslazioni parallele a distanza qualsiasi ed in direzione qualsiasi portano il mezzo a coincidere con sé stesso. Pertanto nella classificazione dei cristalli fondata sulla simmetria delle loro proprietà macroscopiche, le traslazioni parallele possono essere escluse dalle considerazioni, poiché esse non possono mettere in evidenza alcuna proprietà specifica che permetta di distinguere un cristallo dall'altro.

L'*anisotropia* significa che le proprietà dei cristalli cambiano secondo

la direzione di osservazione. Ma in alcune direzioni queste proprietà possono essere le stesse. Allora si dice che il cristallo, considerato come un mezzo continuo, presenta una certa simmetria. Ad esempio, se un reticolo cristallino ha un centro, un piano ed un asse di rotazione di ordine n, questi elementi di simmetria si conservano anche al limite in cui il cristallo è assimilato ad un mezzo continuo. *Il carattere specifico dei mezzi continui consiste nel fatto che in essi* (dato l'annullamento degli spigoli del parallelepipedo fondamentale) *sparisce la differenza tra gli assi di simmetria semplici ed elicoidali, nonché tra i piani di simmetria semplici ed i piani di slittamento.* In un mezzo continuo restano soltanto i seguenti elementi di simmetria: centri e piani di simmetria, assi di rotazione e di rotazione-riflessione. L'insieme di tutti questi elementi di simmetria di un reticolo cristallino, considerato come un mezzo continuo, è detto *classe.* È chiaro che la classe di simmetria di un reticolo cristallino si può ottenere dal suo gruppo spaziale a condizione di trascurare tutte le traslazioni e non distinguere tra assi semplici ed elicoidali, tra piani di simmetria semplici e piani di slittamento.

Possono esistere 32 *classi di simmetria* che si ripartiscono tra i 7 sistemi cristallini nel seguente modo: cubico — 5, tetragonale — 7, esagonale — 7, romboedrico — 5, rombico — 3, monoclino — 3, triclino — 2. Tra le classi di simmetria appartenenti ad un sistema dato, ne esiste una che presenta la *simmetria completa del sistema* (cioè la simmetria del corrispondente reticolo primitivo).

5. Riportiamo ora un esempio di fenomeno fisico nel quale si manifesta l'anisotropia di un cristallo. Se il reticolo è cubico, la sua dilatazione termica in tutte le direzioni parallele agli spigoli di cubo, sarà la stessa. Nel riscaldamento il reticolo cubico resta cubico. Nel caso di un reticolo tetragonale ($a \neq c$), i coefficienti di dilatazione termica saranno differenti nelle direzioni degli spigoli a e c. Nel riscaldamento il rapporto c/a varia.

Supponiamo che ad una certa temperatura le lunghezze degli spigoli a e c differiscano di poco ($a < c$). Supponiamo inoltre che, nel caso di riscaldamento, la dilatazione del cristallo nella direzione c proceda in modo più lento di quella nelle direzioni perpendicolari. Allora ad una certa temperatura $T = T_c$ le lunghezze degli spigoli a e c possono diventare uguali. Il reticolo varia in modo continuo ed alla temperatura T_c non ci sono variazioni di densità o liberazione di calore. Ma a questa temperatura *la simmetria del reticolo varia bruscamente*: il reticolo tetragonale si trasforma in reticolo cubico. Perciò in linea di massima la temperatura T_c può essere determinata in modo assolutamente esatto. Se nell'ulteriore riscaldamento il reticolo resta cubico, si può dire che al punto $T = T_c$ ha avuto luogo una trasformazione di fase senza variazione di densità e senza liberazione o assorbimento di calore. Questa è *una trasformazione di fase di seconda specie.* Il cambiamento della simmetria del reticolo può condurre ad una variazione brusca del coefficiente di dilatazione volumica del reticolo, poiché il reticolo cubico si dilata in un modo diverso dal reticolo tetragonale, dal quale è

sorto. Allo stesso modo, può variare bruscamente il calore specifico del reticolo. L'esempio, immaginato da L.D. Landau (1908-1968) è interessante per mettere in evidenza la natura fisica delle transizioni di fase di seconda specie. Osserviamo che nel caso delle transizioni di fase di prima specie il reticolo cristallino o si distrugge (fusione), o varia a salti (trasformazioni polimorfe). Queste trasformazioni sono accompagnate da variazioni di volume e da effetti termici.

§ 133. *Indici di Miller ed indici delle direzioni*

1. Per determinare la posizione degli atomi in un reticolo cristallino vengono utilizzati sistemi di coordinate rettilinei speciali detti *sistemi cristallografici.* Come origine delle coordinate si prende uno dei nodi del reticolo, e come assi coordinati gli spigoli del corrispondente parallelepipedo di Bravais. Per i cristalli monoclini e triclini la scelta del parallelepipedo di Bravais non è univoca. Nei cristalli esagonali come assi X e Y vengono presi i lati della base del parallelepipedo primitivo, che formano tra loro un angolo di 120°, e come asse Z uno spigolo perpendicolare a questa base. Nei cristalli monoclini come asse Z viene preso uno spigolo perpendicolare alla base del parallelepipedo di Bravais. Vediamo che nei cristalli cubici, tetragonali e rombici i sistemi di coordinate sono rettangolari, in altri cristalli essi sono obliqui. Gli spigoli del parallelepipedo di Bravais sono scelti come unità di lunghezza lungo gli assi coordinati. Queste unità di lunghezza, dette *assiali*, sono differenti per i differenti assi coordinati. Per esempio, un atomo al centro del parallelepipedo fondamentale di Bravais di un cristallo ortorombico ha coordinate (1/2, 1/2, 1/2), mentre un atomo che si trova al centro della faccia XY dello stesso parallelepipedo possiede coordinate (1/2, 1/2, 0). Le coordinate cristallografiche sono applicate anche per caratterizzare le direzioni dei piani cristallini e le linee dei nodi del reticolo.

Si dice piano *reticolare* ogni piano sul quale si trova un'infinità di atomi del reticolo. In pratica sono importanti soltanto i piani di grande densità reticolare. Le *facce naturali di un cristallo* sono anch'esse piani reticolari di grande densità di un reticolo [1]. I piani reticolari sono di grande importanza per i metodi radiocristallografico e neutronografico di analisi dei cristalli. Si dice *linea dei nodi* una retta sulla quale si trova un'infinità di atomi del reticolo. Di grande importanza sono anche in questo caso le linee dei nodi sulle quali c'è una grande densità di atomi.

---

[1] La superficie esterna di un cristallo acquista una forma naturale regolare solo a condizione di una crescita libera. Una distribuzione non uniforme della temperatura della concentrazione dei soluti in seno alla soluzione in cui cresce il cristallo, la presenza d'impurità, gli ostacoli meccanici, ecc., causano una crescita più rapida di certe facce del cristallo ed il cristallo acquista allora una forma irregolare.

2. Descriviamo ora come sono caratterizzate le direzioni dei piani reticolari dei cristalli. Tutti i piani paralleli hanno, per definizione, la stessa direzione. Si può sempre trovare un piano che passa per un dato nodo del reticolo. Perciò, senza perdere di generalità, per caratterizzare la direzione dei piani reticolari, ci si può limitare ai reticoli primitivi. In questi reticoli le coordinate di tutti i nodi sono numeri interi. Ogni piano reticolare può essere rappresentato dall'equazione

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1, \tag{133.1}$$

dove A, B, C sono le lunghezze dei segmenti (in unità assiali) tagliati da questo piano sugli assi coordinati. Queste lunghezze sono sempre espresse da *numeri razionali* (positivi o negativi). Per dimostrarlo scegliamo sul piano (133.1) tre nodi qualsiasi che non si trovino su una stessa retta. Sostituendo le loro coordinate (numeri interi) nella (133.1), otteniamo tre equazioni lineari dove le incognite sono $1/A$, $1/B$, $1/C$ e dove i coefficienti sono numeri interi. Queste equazioni definiscono univocamente le incognite considerate come numeri razionali. Quindi l'equazione (133.1) può essere sempre ricondotta alla forma

$$hx + ky + lz = D, \tag{133.2}$$

nella quale i coefficienti h, k, l sono *numeri interi.* Si può ammettere che essi non abbiano fattori in comune, poiché si può sempre dividerli per questo fattore. I numeri interi h, k, l così ottenuti, definiscono in modo univoco la direzione del piano reticolare e si dicono *indici di Miller* o semplicemente *indici* di questo piano. L'insieme degli indici di Miller di un piano reticolare viene generalmente posto tra parentesi, ad esempio, (hkl). Se uno degli indici è negativo, il segno meno è posto al di sopra dell'indice ($\bar{1}$, $\bar{3}$, ecc.).

A titolo d'esempio consideriamo un reticolo cubico (fig. 169). La faccia tratteggiata del cubo è definita dall'equazione $y = 1$ oppure $0x + 1y + 0z = 1$. Quindi, i suoi indici di Miller sono (010). Gli indici delle altre facce sono (100) e (001). Il piano diagonale OBC è rappresentato dall'equazione $x - y = 0$ e, di conseguenza, ha indici $(1\bar{1}0)$. Gli indici del piano ABC sono (111).

3. Ogni faccia naturale di un cristallo, come è stato detto, è un piano reticolare. Consideriamo due facce naturali qualsiasi di un cristallo, di indici (hkl) e $(h'k'l')$. Siano A, B, C e A', B', C' le lunghezze dei segmenti (in unità assiali) tagliati da queste facce sugli assi coordinati del reticolo. Come si vede dall'equazione (133.2), queste lunghezze sono inversamente proporzionali ai corrispondenti indici di Miller e cioè

$$A : B : C = \frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l},$$

$$A' : B' : C' = \frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'}.$$

Dividendo membro a membro, otteniamo

$$\frac{A'}{A} : \frac{B'}{B} : \frac{C'}{C} = \frac{h}{h'} : \frac{k}{k'} : \frac{l}{l'} . \qquad (133.3)$$

Quest'ultima relazione vale indipendentemente dalle unità di lunghezza scelte per misurare i segmenti A ed A', B e B', C e C', poiché i rapporti A'/A, B'/B, C'/C non dipendono dalla scelta delle unità. In particolare, tutti i segmenti possono essere misurati con la stessa unità. Moltiplicando per un multiplo comune dei numeri h', k', l', si può ricondurre il secondo membro della relazione (133.3) ad un rapporto di tre numeri interi. I tre rapporti delle lunghezze dei segmenti, tagliati sugli assi di un reticolo da due facce qualsiasi di un cristallo, stanno tra loro come numeri interi. Questa regola si dice *legge di razionalità delle facce.*

4. Per ottenere gli indici di direzione di una linea dei nodi di un reticolo cristallino è sufficiente indicare le differenze tra le coordinate di due nodi vicini su questa linea. Il primo nodo è posto in genere nell'origine delle coordinate (a questo scopo è sufficiente far passare per l'origine una retta parallela alla direzione considerata). I numeri interi ottenuti in questo modo sono detti *indici di direzione* e vengono messi tra parentesi quadre. Ad esempio, gli indici di direzione di una diagonale spaziale di un cubo (fig. 169) sono [111].

§ 134. *Reticoli cristallini degli elementi e dei composti chimici*

1. In relazione con la natura delle particelle che costituiscono il reticolo cristallino e delle forze d'interazione tra queste particelle, i cristalli sono classificati in cristalli *ionici*, *atomici*, *metallici* e *molecolari.* Osserviamo che, tra tutti questi cristalli non sempre è possibile tracciare una frontiera netta: alcuni cristalli occupano posizioni intermedie.

Il reticolo dei *cristalli ionici* è costruito con ioni di cariche opposte: l'attrazione coulombiana tra questi ioni crea il *legame* « *ionico* ». In un reticolo ionico è impossibile definire gruppi isolati di atomi legati, cioè molecole. Tutto il cristallo costituisce una specie di molecola gigante. NaCl, CsCl, CaCl (feldspat) sono rappresentanti tipici di cristalli ionici. I reticoli cristallini di CsCl e NaCl sono rappresentati nelle figg. 169 e 170. Entrambi questi reticoli sono cubici: a corpo centrato nel caso di CsCl ed a facce centrate in quello di NaCl. Gli ioni di sodio e di cesio portano cariche positive e quelli di cloro portano cariche negative. Il reticolo del CaF_2 è anch'esso cubico a facce centrate; la cella elementare è composta da uno ione di calcio e da due ioni di fluoro. Ai cristalli ionici appartengono anche alcuni composti intermetallici, ad esempio, AuZn, MgAg, CdAg, ecc.

All'interazione elettrostatica tra gli ioni di un cristallo corrisponde una certa energia potenziale. Allo stato d'equilibrio l'energia potenziale del cri-

stallo dev'essere minima. L'energia potenziale dell'interazione elettrostatica tra ioni dello stesso segno è sempre positiva. Se ne sostituiamo una parte con ioni di segno opposto, l'energia potenziale diminuisce. Perciò *i piani reticolari composti da ioni dello stesso segno non possono essere facce del cristallo.* Ad esempio, i piani (100), (010) e (001) dei cristalli di CsCl sono composti da ioni dello stesso segno (fig. 169). Questi piani non possono essere facce di un cristallo di CsCl. Questo spiega perché CsCl non cristallizza in forma di cubi. Nel caso di NaCl i piani reticolari con gli stessi indici sono composti da ioni di segni diversi, e quindi NaCl forma cristalli cubici.

I *cristalli atomici* sono formati da atomi legati l'un l'altro dai cosiddetti *legami omopolari* o *covalenti.* Questi sono gli stessi legami che assicurano

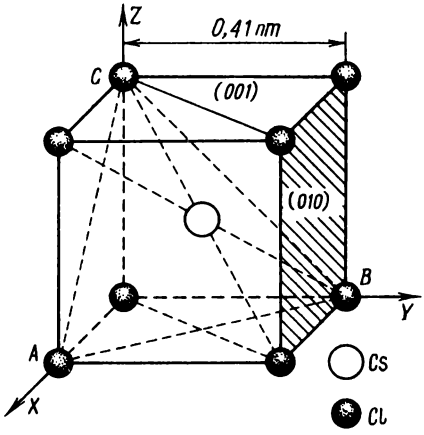

Fig. 169.

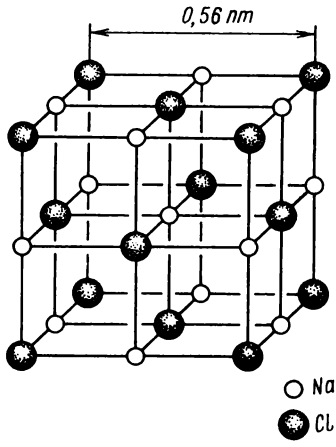

Fig. 170.

la formazione di molecole costituite da atomi uguali, ad esempio H_2, O_2, ecc. Il legame omopolare è dovuto all'interazione elettrostatica tra gli elettroni ed i nuclei atomici. Ma la formazione delle molecole non si può giustificare con un ragionamento « classico », cioè in base alla meccanica newtoniana. Una spiegazione esauriente del legame omopolare, come pure di tutti i fenomeni atomici, è divenuta possibile solo con la teoria quantistica.

I reticoli dei *cristalli metallici* sono costituiti da ioni carichi positivamente, tra i quali si trovano gli elettroni « liberi ». Questi ultimi nel metallo sono « messi in comune » e possono essere considerati come « un gas elettronico ». I metalli si trovano raramente nella forma di un unico cristallo, detto *monocristallo.* Più spesso essi s'incontrano sotto forma di *policristalli*, cioè composti di un enorme insieme di monocristalli piccolissimi orientati in modo disordinato. Questa struttura policristallina dei metalli può essere facilmente osservata con l'aiuto del microscopio.

I *cristalli molecolari* sono composti di molecole legate tra loro da *forze di Van der Waals*, cioè dalle forze d'interazione dei dipoli elettrici moleco-

lari. Un esempio di cristallo molecolare è dato dalla naftalina. I gas CO_2, O_2 e N_2 dopo la solidificazione formano cristalli molecolari.

2. In certi solidi coesistono molti tipi di legami. A titolo d'esempio si può citare la grafite (fig. 171). Questo è l'unico elemento chimico che cristallizza nel sistema esagonale. Il reticolo di grafite è costituito da una successione di strati piani paralleli nei quali gli atomi di carbonio occupano i vertici di esagoni regolari. La distanza tra strati vicini è 2,3 volte più grande di quella tra atomi vicini di un singolo strato. Gli strati piani sono legati l'uno all'altro da forze di Van der Waals. Nei limiti di uno strato i tre elettroni di valenza di ogni atomo di carbonio realizzano il legame omopolare con gli atomi vicini, mentre il quarto elettrone resta libero. Esso è « messo in comune », ma solo nei limiti di uno strato. Nel reticolo di grafite si rea-

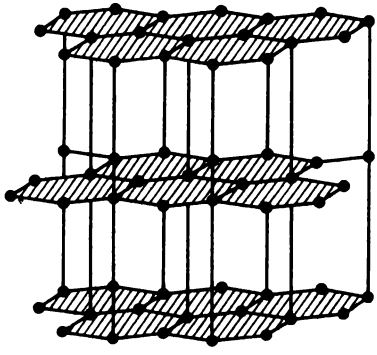

Fig. 171.

lizzano simultaneamente tre tipi di legame: legami omopolare e metallico nei limiti di uno strato e legame di Van der Waals tra gli strati. A questo particolare legame è dovuta la « morbidezza » della grafite sulla quale è basato il suo uso per scrivere. Se un cristallo di grafite è sottoposto ad una compressione, gli strati del reticolo si staccano e scivolano gli uni rispetto agli altri.

Il reticolo cristallino del diamante, che è la seconda varietà cristallina del carbonio, è molto differente da quello della grafite. Esso è costituito da due reticoli cubici a facce centrate, incastrati l'uno nell'altro e spostati di una distanza uguale ad un quarto della lunghezza della diagonale del cubo (questo spostamento è orientato nella direzione [111]). Poiché nei nodi di entrambi i reticoli si trovano atomi di carbonio (fig. 172), ogni atomo risulta circondato da quattro altri atomi che si trovano ad uguale distanza e posti ai vertici di un tetraedro. A differenza della grafite, il reticolo di diamante non contiene alcuno strato piano e non si riesce a scostare una parte di cristallo rispetto all'insieme. Per queste ragioni il diamante è molto più resistente e più duro della grafite.

3. Si conoscono circa 20 elementi chimici che cristallizzano, formando

reticoli cubici a facce centrate (Ag, Au, Cu, Al, ecc.). Circa 15 elementi chimici (Li, Na, K, ecc.) formano cristalli con reticolo cubico a corpo centrato; ma nessun elemento cristallizza con un reticolo cubico semplice.

Quale è dunque la ragione per cui gli elementi chimici formano reticoli cubici a corpo centrato ed a facce centrate ma rifiutano di cristallizzarsi in un reticolo cubico semplice? Per rispondere a questa questione è necessario tener conto della presenza di un minimo d'energia potenziale che assicura la stabilità dell'edificio cristallino. Consideriamo il modello a palle perfet-

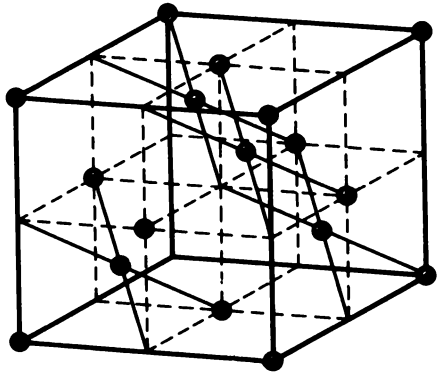

Fig. 172.

tamente rigide tra le quali agisce una forza d'attrazione. Il minimo dell'energia potenziale sarà raggiunto quando le palle sono « imballate » nel minor volume possibile. A questo scopo è necessario (ma non è sufficiente) che le palle si tocchino. Vediamo in quale dei tre reticoli cubici le palle sono imballate nel modo più compatto. Supporremo che tutte le palle siano identiche. In un reticolo cubico semplice i centri di tutte le palle si trovano ai vertici di un cubo. Ogni cella cubica elementare contiene una sola palla. Essendo le palle in contatto, la costante a del reticolo è uguale al diametro d di una palla. Il volume di una palla è $V_1 = \pi a^3/6 = 0{,}52a^3$. Imballiamo ora le palle in modo che al centro di ogni cubo si trovi una palla. Le palle si toccheranno lungo la diagonale, la cui lunghezza è uguale a $2d$. La stessa lunghezza è data dall'espressione $a\sqrt{3}$, da cui $2d = a\sqrt{3}$. Ora ogni cella elementare cubica contiene due palle di volume comune $V_2 = \pi d^3/3 = \pi\sqrt{3}a^3/8 = 0{,}68a^3$. Infine, imballiamo le palle in modo che al centro di ogni faccia si trovi il centro di una palla. Allora ogni cella elementare cubica conterrà 4 palle ed è facile calcolare che il loro volume totale è $V_4 = \sqrt{2}\pi a^3/6 = 0{,}74a^3$. Vediamo che nel primo caso il 52% del volume del reticolo è occupato da palle, nel secondo il 68% e nel terzo caso il 74%. Quindi, tra le strutture considerate quella a facce centrate corrisponde al modo più compatto di imballaggio.

4. In generale, tra tutte le strutture possibili, il reticolo a facce centrate

consente la sistemazione nel modo più compatto, che può essere ottenuto come segue. Sistemiamo prima uno strato di palle su una superficie piana, come è mostrato nella fig. 173. È chiaro che in questo piano le palle sono disposte nel modo più denso. Per facilitare la comprensione del ragiona-

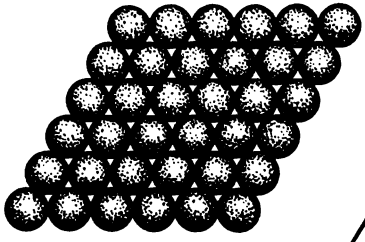

Fig. 173.

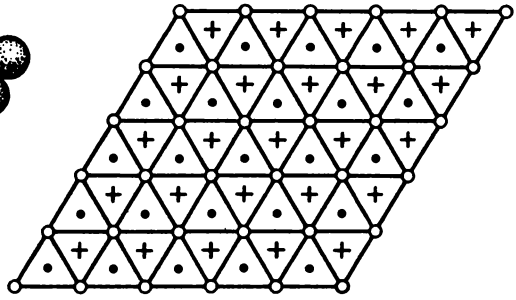

Fig. 174.

mento, proiettiamo i centri delle palle sul piano sul quale esse riposano. Indichiamo queste proiezioni con cerchi chiari (fig. 174). Dopo aver proiettato sullo stesso piano i centri degli interstizi tra le palle, otteniamo due sistemi di punti indicati nella fig. 174 da punti neri e da crocette rispettivamente. Conveniamo di chiamare d'ora in poi strato *A* ogni strato imballato in modo denso, se i centri delle sue palle sono disposti al di sopra dei cerchi

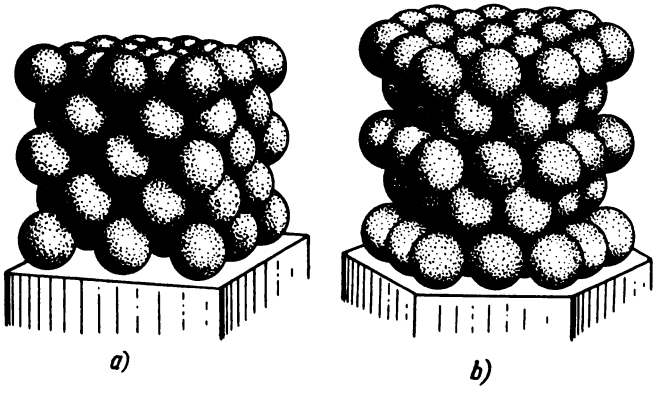

Fig. 175.

chiari, strato *B*, se le palle sono disposte al di sopra dei cerchi neri, e strato *C*, quando le palle sono disposte al di sopra delle crocette. Ora è facile descrivere in che modo può essere ottenuto l'imballaggio più denso. Al di sopra del primo strato (*A*) mettiamo un secondo strato disposto nello stesso modo, ma le sue palle si trovino negli interstizi del primo strato. Questo può essere realizzato in due modi: prendendo un secondo strato del tipo *B*

o C. Mettiamo poi al di sopra del secondo strato un terzo, imballato in modo denso, che può essere ancora di tipo B o C, ecc. È chiaro che una struttura densamente imballata può essere ottenuta mediante questo metodo e scritta con $ABCBAC$ ..., inoltre in questa formula non possono essere vicini due strati dello stesso tipo. Tra tutte le combinazioni possibili, in cristallografia vengono considerati solo due tipi d'imballaggio corrispondenti ai seguenti schemi: 1) $ABCABC$ ... (*struttura cubica a facce centrate*, fig. 175,*a*) e 2) $ABABAB$ ... (*struttura esagonale densa*, fig. 175,*b*).

Calcoliamo quale parte dello spazio è occupata dalle palle nella prima di queste strutture. A questo scopo, supponendo le palle identiche, costruiamo tutti gli strati a forma di rombi, mettendoli l'uno sull'altro in modo che si ottenga un romboedro di angoli acuti uguali a 60°. Se n è il numero di palle lungo uno spigolo del romboedro, il numero totale di palle nel romboedro è uguale a $N = n^3$. Queste palle occupano un volume totale $v = \pi d^3 n^3/6 = \pi l^3/6$, dove l è la lunghezza dello spigolo del romboedro. Il volume del romboedro stesso è $V = l^3/\sqrt{2}$. Dunque, $v = \pi V/(3\sqrt{2}) = 0{,}74\ V$, cioè le palle occupano il 74% del volume totale del romboedro. Il risultato è corretto, poiché il procedimento d'imballaggio utilizzato conduce ad un reticolo cubico a facce centrate.

§ 135. *Difetti nei cristalli*

1. Nei reticoli cristallini reali si osserva che, rispetto alla ripartizione ideale degli atomi nei reticoli, sono presenti degli scarti che finora abbiamo ignorati. Tutti questi scarti sono detti *difetti del reticolo cristallino*. Essi si

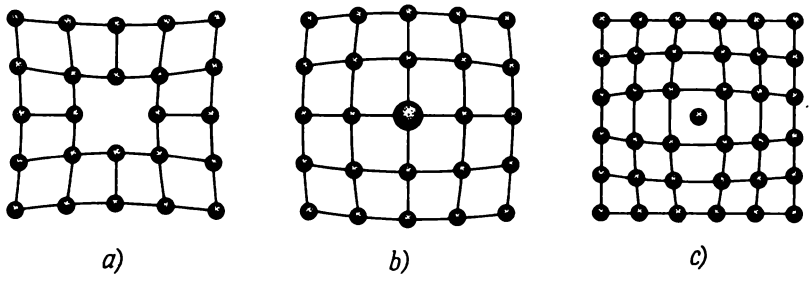

Fig. 176.

suddividono in difetti *macroscopici* e *microscopici*. Ai difetti macroscopici appartengono i *pori*, le *fessure*, le *inclusioni macroscopiche di sostanze estranee*, ecc. I più semplici difetti microscopici sono *difetti puntiformi*. A questi ultimi appartengono: 1) mancanza di un atomo in un nodo del reticolo (*lacuna*, fig. 176,*a*); 2) sostituzione di un atomo del reticolo con un atomo « estraneo » (fig. 176,*b*); 3) inserzione di un atomo della stessa spe-

cie o di specie differente tra i nodi del reticolo (*atomi interstiziali*, fig. 176,*c*). I difetti puntiformi, sostituzioni, lacune e atomi interstiziali, possono apparire in conseguenza di fluttuazioni termiche. Questi difetti sono detti difetti *in equilibrio termodinamico con il reticolo.* Evidentemente, queste fluttuazioni sono inevitabili, come il moto browniano o tutte le altre fluttuazioni. Quando un cristallo viene riscaldato, la concentrazione delle lacune e degli atomi interstiziali cresce con la temperatura secondo una legge esponenziale.

L'energia dei difetti puntiformi è molto più grande di quella delle vibrazioni termiche del reticolo. Ad esempio, per il rame l'energia di una lacuna $E_l \approx 1$ eV, quella di un atomo in posizione interstiziale $E_i \approx 3$ eV, mentre l'energia delle vibrazioni termiche kT vicino alla temperatura di fusione (1084,5 °C) è 0,12 eV. Perciò la concentrazione d'equilibrio dei difetti puntiformi è di regola piccola. Per esempio, per il rame in prossimità della temperatura di fusione, le concentrazioni d'equilibrio delle lacune e degli atomi interstiziali calcolate secondo la formula di Boltzmann, sono rispettivamente uguali a

$$c_l \approx \exp\left(-\frac{E_l}{kT}\right) \sim 10^{-4}, \quad c_i \approx \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \sim 10^{-11}.$$

Ma nei cristalli che sono stati sottoposti ad una tempra, ad un'irradiazione con neutroni, ecc., la concentrazione dei difetti puntiformi è spesso molto superiore a quella d'equilibrio. Tale « soluzione soprasatura » di lacune o di atomi interstiziali può « precipitare », formando dislocazioni.

2. Le *dislocazioni* sono *difetti lineari* propri dei reticoli cristallini, la cui presenza perturba la successione regolare dei piani atomici. A differenza dei difetti puntiformi, che perturbano l'*ordine a corta distanza*, le dislocazioni perturbano l'*ordine a grande distanza* e deformano l'edificio cristallino per intero. Perciò proprio le dislocazioni esercitano una grande influenza sulle proprietà meccaniche dei solidi.

Si osservano due tipi principali di dislocazioni: dislocazione *marginale* ed *elicoidale.* La prima, illustrata nella fig. 177, consiste nell'esistenza di un piano reticolare in più inserito tra due piani di atomi vicini. In questo caso la linea di dislocazione è la retta perpendicolare al piano della figura e indicata con il simbolo $\perp$. Lo strato atomico « in più » si trova al di sopra di questo simbolo. Una dislocazione marginale, formatasi in conseguenza di un difetto di crescita, può estendersi a decine e centinaia di distanze interatomiche.

La dislocazione elicoidale può essere rappresentata eseguendo una « sezione » del reticolo lungo un semipiano e spostando le parti del reticolo, da entrambi i lati della linea di sezione, di un periodo, parallelamente al bordo della sezione. Questo bordo si dice *linea di dislocazione elicoidale* ed è rappresentato nella fig. 178 con la linea tratteggiata. L'esistenza di una

dislocazione elicoidale trasforma i piani reticolari in *superfici elicoidali* (simile ad una linea elicoidale senza gradini).

Per caratterizzare i vari tipi di dislocazioni si utilizza il *metodo di Burgers*. Si chiama *contorno di Burgers* il contorno formato dai vettori di traslazione fondamentali del reticolo, orientati in modo che, in un cristallo

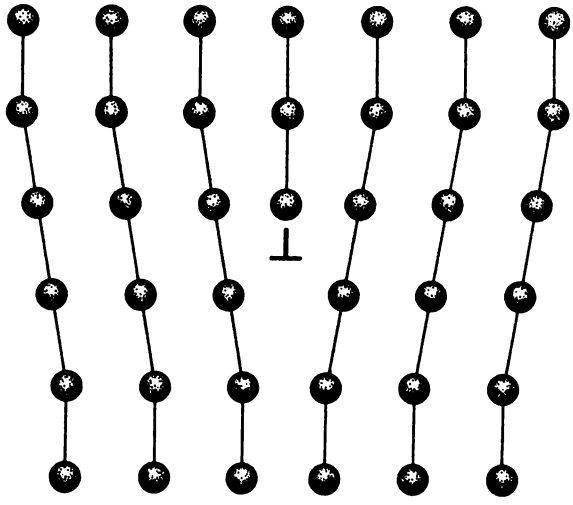

Fig. 177.

perfetto, questo contorno si chiuda. In un cristallo imperfetto il contorno di Burgers, attorno ad una linea di dislocazione, non risulta chiuso. Il vettore che congiunge il punto iniziale del contorno con quello finale si chiama *vettore di Burgers*. La figura 178 mostra la costruzione del vettore di Burgers *EF* per una dislocazione elicoidale. *Nel caso di una dislocazione marginale, il vettore di Burgers è perpendicolare alla linea di dislocazione; per una dislocazione elicoidale è parallelo alla linea di dislocazione.*

Le dislocazioni ed il loro moto si possono osservare con l'aiuto di un microscopio elettronico. Un altro metodo è basato sull'attacco chimico di un cristallo da parte di reagenti speciali. Nei punti in cui le dislocazioni affiorano sulla superficie del cristallo, la sua dissoluzione è più rapida. Così appaiono piccoli buchi d'attacco che rivelano le dislocazioni.

Per caratterizzare il numero di dislocazioni presenti in un cristallo, basta misurare la loro densità. Si dice *densità di dislocazione* il numero di linee di dislocazione che intersecano l'unità di superficie del cristallo. Questo numero varia all'incirca da 10^2-10^3 cm^{-2} nei cristalli puri più perfetti a 10^{11}-10^{12} cm^{-2} nei cristalli metallici fortemente deformati (lavorazione a freddo).

3. I difetti del reticolo cristallino esercitano una grande influenza sulle proprietà fisiche dei cristalli (meccaniche, magnetiche, elettriche, ecc.). Consideriamo, ad esempio, la deformazione di un cristallo sottoposto a sforzi tangenziali. Supporremo prima che il cristallo sia *perfetto*, cioè non

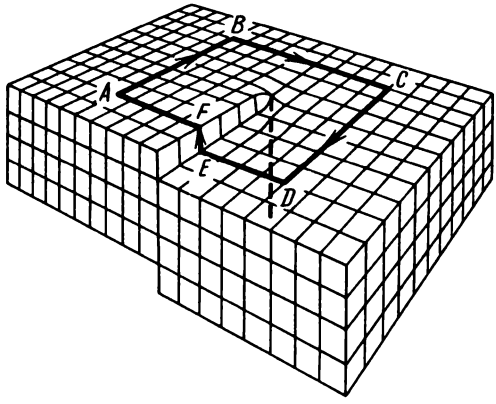

Fig. 178.

contenga alcun difetto, e che lo sforzo tangenziale τ sia applicato parallelamente ad uno dei piani reticolari (fig. 179). Sotto l'azione di questo sforzo lo strato CD si sposta, rispetto allo strato AB, di una distanza x. L'energia potenziale $U(x)$ del reticolo è una funzione periodica dello spostamento x, di periodo a uguale alla costante del reticolo, nella direzione di spostamento. Essa è minima per $x = 0, a, 2a, \ldots$ e massima per $x = a/2, 3a/2, 5a/2, \ldots$ I minimi di $U(x)$ definiscono *posizioni d'equilibrio stabili* ed i

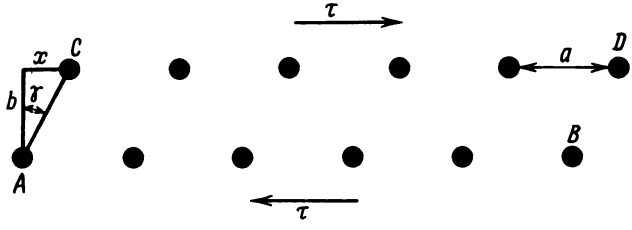

Fig. 179.

massimi *posizioni d'equilibrio instabili*. Supponiamo che la curva $U = U(x)$ non presenti nessun altro minimo o massimo. Se $x < a/2$, dopo l'eliminazione dello sforzo il reticolo ritornerà allo stato d'equilibrio iniziale, cioè la deformazione è *elastica*. Ma se x sorpassa il punto di massimo $x = a/2$, il reticolo passa spontaneamente alla più vicina posizione d'equilibrio stabile $x = a$. Se lo sforzo τ non si annulla, seguiranno altri passaggi nelle ulteriori posizioni d'equilibrio stabile $x = 2a, x = 3a$, ecc. In altre pa-

role, la deformazione diventa *plastica*. Dunque, lo spostamento massimo per il quale non si ottiene ancora una deformazione plastica, è $x = a/2$. Il corrispondente sforzo si dice *limite d'elasticità* o *limite di fluidità* di un cristallo. Per valutare il limite d'elasticità τ_e Frenkel ha supposto che la funzione periodica $U(x)$ fosse sinusoidale:

$$U(x) = U_0 \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{a}\right).$$

Se si pone che l'area della faccia AB sia uguale all'unità, lo sforzo applicato è

$$\tau = \frac{dU}{dx} = \frac{2\pi U_0}{a} \sin \frac{2\pi x}{a}.$$

Il massimo, cioè $2\pi U_0/a$, è il limite d'elasticità τ_e. Quindi,

$$\tau = \tau_e \sin \frac{2\pi x}{a}.$$

Per x piccoli, $\tau = \frac{2\pi\tau_e}{a} x$. D'altro canto, in questo caso $\tau = G\gamma$, dove G è il modulo e γ l'angolo di spostamento. Quest'ultimo è uguale a $\gamma = x/b$, dove b è la distanza interreticolare, cioè la distanza tra AB e CD. Confrontando le due espressioni, otteniamo

$$\tau_e = \frac{G}{2\pi} \frac{a}{b}. \tag{135.1}$$

In particolare, per i cristalli cubici ($a = b$) si ha

$$\tau_e = \frac{G}{2\pi}. \tag{135.2}$$

Se sostituiamo i valori sperimentali dei moduli di spostamento, il limite d'elasticità dei materiali più usati (metalli, ecc.) raggiunge valori che si trovano nell'intervallo tra 1000 a 10 000 N/mm^2. Questi valori superano di circa due ordini di grandezza i valori osservati. Questo disaccordo tra teoria ed esperienza è dovuta al fatto che la teoria trascura diversi difetti che sono sempre presenti in un cristallo reale. Il meccanismo d'azione dei difetti, grazie alla loro varietà ed alla disposizione irregolare nei cristalli, può essere molto variato. Ci limitiamo perciò ad un esempio molto semplificato. Consideriamo un difetto idealizzato che assomigli ad una dislocazione marginale. Supponiamo che il cristallo possegga un piano reticolare contenente più atomi che i piani paralleli vicini (fig. 180). Supponiamo inoltre che n atomi di un piano siano distribuiti sulla stessa distanza su cui si trovano gli $n + 1$ atomi del piano in esame. (Questo difetto ricorda un nonio.) Allora si può utilizzare la stima di Frenkel, ma anziché il periodo a, è neces-

sario prendere un periodo più grande, ed appunto $na = (n + 1)a'$. Questo diminuisce il limite d'elasticità di n volte.

4. Una situazione analoga si presenta nella stima del *limite di rottura dei cristalli.* Le stime teoriche conducono a valori che si trovano nell'intervallo tra 1000 a 10 000 N/mm^2. L'esperienza dà valori di 100-1000 volte più piccoli. La divergenza è ancora dovuta al fatto che la teoria non tiene conto dei difetti presenti nei cristalli reali. La resistenza meccanica dei cristalli viene modificata soprattutto dalla presenza di *fessure microscopiche sia superficiali che di volume.* Uno dei meccanismi dell'azione delle fessure consiste nel fatto che gli sforzi, nelle vicinanze delle fessure, si ripartiscono in modo *non uniforme.* Questi sforzi sono massimi ai bordi delle fessure e

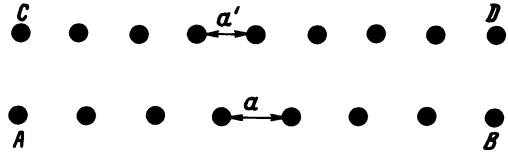

Fig. 180.

possono essere molto maggiori degli sforzi medi nel cristallo. Non appena questi sforzi raggiungono il limite di resistenza teorico, dapprima aumentano le dimensioni delle fessure e poi si giunge alla *rottura del cristallo.* A.F. Ioffe (1880-1960) ha dimostrato sperimentalmente che, immergendo dei cristalli di sale da cucina in acqua, la resistenza del NaCl alla rottura cresce da 5 N/mm^2 a 1600 N/mm^2, cioè fino ad un valore vicino a quello teorico. Questo risultato viene attribuito alla dissoluzione in acqua dello strato superficiale del cristallo, per cui si arriva all'eliminazione di microfessure e di altri difetti.

Esistono anche altre cause che portano ad una diminuzione della resistenza e alla rottura dei cristalli. Ad esempio, come ha mostrato P.A. Rebinder (1898-1972), sulla resistenza alla rottura dei materiali esercita una grande influenza la presenza di *sostanze tensio-attive,* adsorbite sulla superficie, che diminuiscono l'energia superficiale dei cristalli. Si può supporre che le particelle delle sostanze adsorbite allarghino le microfessure germinali, penetrando così in profondità del corpo: questo diminuisce fortemente la sua resistenza meccanica. L'aria contiene sempre umidità e molte altre sostanze che vengono adsorbite dalle superfici dei corpi. Ogni volta che si provoca una evacuazione dell'aria insieme con le impurità, avviene un desorbimento accompagnato da un aumento della resistenza alla rottura dei corpi.

L'influenza esercitata dai difetti sulla resistenza meccanica dei materiali si manifesta nettamente quando si considera il cosiddetto «*fattore dimensionale* », cioè la dipendenza dalle dimensioni della resistenza media alla rottura di un campione di materiale dato. Per i campioni di dimensioni or-

dinarie, dell'ordine di alcuni centimetri e più, questa dipendenza praticamente non si osserva. Ma per fili sottili essa si manifesta molto nettamente. Ad esempio, la resistenza alla rottura di fili di vetro aventi diametri di 22, 16, 12,5, 8 e 2,5 μm è uguale rispettivamente a 220, 1000, 1400, 2000 e 5500 N/mm^2. Diminuendo il diametro di un filo di vetro da 22 a 2,5 μm, la resistenza alla rottura aumenta di 25 volte circa. Questo dipende dal fatto che la probabilità d'incontrare un « difetto pericoloso » (ad esempio, una fessura), che potrebbe causare la rottura del campione, diminuisce con il diametro dei fili.

La resistenza meccanica del materiale aumenta quando si può impedire la formazione di fessure, ed anche a seguito delle misure che si prendono per ostacolare il loro allungamento all'interno dei corpi. Perciò i materiali più resistenti possono essere preparati con l'aiuto di due metodi opposti. Uno di essi consiste nella produzione di cristalli senza difetti (ad esempio, cristalli filiformi), nei quali sono eliminate le sorgenti di sforzi interni che contribuiscono alla formazione di fessure. Invece, l'altro metodo consiste nella deformazione massima possibile della struttura regolare del cristallo, il che ostacola il distendersi delle fessure e delle deformazioni plastiche all'interno dei corpi. La tecnica di produzione dei materiali superresistenti utilizza oggi solo il secondo metodo (*leghe*, cioè l'introduzione nel reticolo di impurità costituite da atomi estranei; *incrudimento*, cioè una deformazione plastica forte del reticolo cristallino nella lavorazione a freddo dei metalli; *tempra*, ecc.).

INDICE DEI NOMI

Afanasieva-Ehrenfest 143
Andrews 412, 415-417
Archimede 450
Avenarius 421
Avogadro 32, 33, 196, 210, 211, 220, 224, 226, 294, 297, 340

Bernoulli 80-85, 195, 469
Berthelot 404, 405
Boltzmann 196, 211, 218, 220, 224, 225, 261, 286-289, 291, 292, 294, 297-298, 308, 310-312, 317, 318, 320, 323, 324, 326, 329, 330, 337, 338, 356, 402, 403, 488
Borman 355, 356
Born 341, 355, 356
Bose 324-327, 329-330, 333
Boyle 21, 32, 69, 77, 195, 400, 405, 408, 410, 411
Braun 161, 162, 165, 166, 167, 521
Bravais 550, 555, 557-559, 564
Brown 219
Burgers 572

Cagniard de La Tour 416, 417
Cailletet 438
Carnot 10, 87, 88, 97-104, 106, 109, 110, 115, 117-119, 121-123, 128, 134, 210, 448, 483
Celsius 24, 494
Chapman 363, 375
Clapeyron 33, 34, 66, 69, 74, 96, 112, 210, 211, 365, 392, 396, 427; 432, 479, 481, 482, 484, 485, 487, 491, 493, 511, 515, 530, 531
Claude 436, 437
Clausius 135, 139, 140, 143, 155, 196, 311, 344, 405, 412, 416, 479, 481, 482, 493, 511, 515, 531, 533
Clément-Desormes 73, 75, 78
Clusius 376
Cooke 438
Crookes 384
Curie 509

D'Alembert 246
Dalton 33, 196, 203, 219
Darling 446
De Broglie 259
Debye 341
Desormes 73, 75, 78
Dewar 14, 364, 438
Dickel 376
Dieterici 401-405, 434
Dirac 283, 324-327, 329, 330, 333, 336
Dootson 375
Dulong 235

Ehrenfest 511, 512
Einstein 142, 221, 223, 324-327, 329-331, 333, 336, 338-341, 356, 368-372
Eldridge 283, 286
Enskog 375
Eucken 363
Eulero 185, 218, 455, 471

Faraday 159, 411, 438
Fermi 283, 324-325, 327, 329, 330, 333
Fick 367
Fiodorov 561
Fizeau 283
Fichtengoltz 322
Fourier 59, 170
Frenkel 273, 574
Friedrich 550

Galton 257, 266, 268
Gauss 258, 266, 317
Cay-Lussac 25, 32, 66, 196
Gibbs 140, 142, 144, 145, 155, 156, 324, 536, 538
Glaser 506
Golik 419
Guye 419

Hampson 436
Heisenberg 258, 319
Helmholtz 41, 89, 144, 145, 155-156
Henry 522
Hess 62, 63

Ioffe 575

Jones 394
Joule 41, 48-50, 55, 66-69, 71, 82, 87, 112, 136, 147-150, 168, 236, 426-434, 436, 438

Kamerlingh Onnes 405, 439
Kapitsa 437, 438, 510
Kappler 226
Karman 341
Kelvin (William Thomson) 23, 68, 69, 82, 84, 85, 87, 89-92, 98-99, 102, 117, 122, 126, 143, 147, 148-150, 158, 168, 189, 191, 426-434, 437, 438, 494, 501, 504
Kirchhoff 488
Knipping 550
Knudsen 380, 385
Konovalov 538
Kopp 236
Kusch 284, 286

Lagrange 322
Lammert 283, 286
Landau 563
Laplace 77, 78, 453-457, 470, 501
Laue 550
Lebedev 169
Le Chatelier 161, 162, 168
Lennard-Jones 394
Lenz 161
Linde 436
Liouville 275
Lomonosov 195
Lorentz 293
Loschmidt 356
Lucrezio 220

Mariotte 21, 32, 69, 77, 195, 411
Maxwell 146, 168, 196, 218, 255, 260, 261, 263, 266, 267, 282-284, 289, 291, 292, 298-300, 323, 345-348, 364, 375, 387, 410
Mayer 41, 70, 71, 74, 80, 87, 96, 113, 427, 487
Mendeleev 33, 416
Meusnier 464
Miller 284, 286

Nadeždin 421
Nernst 333-337, 340, 341, 449, 485
Newton 77, 78, 192, 195, 197, 382, 403

Olszewski 438
Ostwald 88

Pasteur 548
Pearson 438
Perrin 220, 223, 224, 294-297, 374
Petit 235, 236, 239
Pfeffer 526-528
Planck 89-92, 99, 117, 122, 143, 239, 310, 312, 334, 500
Plateau 445
Pohl 380
Poiseuille 365, 384
Poisson 72, 231, 233, 264, 316

Raoult 529, 530
Rayleigh 438, 444, 467
Rebinder 575
Richardson 282

Scott 508
Siemens 436
Šimanskaja 419
Simon 438
Smoluchowski 221
Stern 205, 206, 283, 286
Stirling 316, 321, 328
Stokes 221
Sutherland 351, 352, 365

Thomson William, si veda Kelvin

Van der Waals 148, 393-395, 399, 400, 402-405, 407-410, 415, 422-430, 432, 477, 485, 498, 504, 567
Van Marum 411
Van't Hoff 528

Wheatstone 27
Wilson 505
Wroblewski 438

Zartman 284, 286

INDICE ANALITICO

Autodiffusione 366
Acciarino pneumatico 48, 72
Adiabatica 72
— secca 517
— umida 517
Agitazione termica 198
Anisotropia 561
Asse di simmetria 545
— d'ordine *n* 545
— di rotazione-riflessione 545, 546
— elicoidale 560
Attesa matematica 251, 254

Base del reticolo 550
Bersaglio 350
Bosoni 324

Calore
— d'evaporazione 481
— di formazione 62
— — dell'unità di superficie della pellicola 448
— di fusione 481
— di soluzione 519
— di trasformazione di fase 481
— specifico 64
— molare 64, 236
Caloria grande (kilocaloria) 58
— internazionale 58
— piccola (gramm-caloria) 57
Calorimetro 54
Camera
— a bolle 506
— di Wilson 505, 506
Cammino libero medio 344, 345, 347
Capacità termica 63
— atomica 235
— a pressione costante 65

Cella
— di fase 318
— elementare 550
— multipla 551
— primitiva 551
Centro di simmetria 545, 547
Ciclo 47
— di Carnot 97
Cilindro d'espansione 437
Cinetica fisica 11
Coefficiente(i)
— critico 408
— d'attrito interno 360
— del viriale 107, 405
— di conducibilità termica 172, 362
— — esterna 192
— — interna 192
— di diffusione 354, 367, 370
— di dilatazione a pressione costante 24, 36
— di temperatura della resistenza elettrica 27
— di termodiffusione 376
— termico di pressione 24, 36
Classi cristalline 562
— di piano 564
— di sistema 556
Collasso delle cellule organiche 529
Collisioni (urti) 198
— dirette 271
— di ritorno 271
— intermolecolari 396
Colonna di separazione 377
Componente 520, 534
Concentrazione 520
— di volume 520
— molare 520
— ponderale 520
Condensazione 474
— di Bose-Einstein 331
— inversa 541
Conducibilità termica 13, 170, 362
— esterna 192
— interna 192
— teorema d'unicità di 178
Contenuto termico 61, 144
Continuità degli stati liquido e gassoso 415, 481
Contorno di Burgers 572
Convezione 512
Coordinate generalizzate 216
Corpo(i)
— calorimetrico 54
— condensati 474
— termometrico 19
Corrente termoelettrica 17
Costante adiabatica 72
— di Boltzmann 211
— di Planck 239
— di Sutherland 351
— universale dei gas 33, 58
Cristalli
— atomici 566
— ionici 565
— metallici 566
— molecolari 566
Criteri di stabilità termodinamica 160, 161
Cubo di Bravais 555
Curva
— del liquido 538
— di cristallizzazione 474
— d'evaporazione 480, 538
— di fusione 493
— di sublimazione 493
Curvatura media della superficie 455

Deformazione elastica 573
— plastica 574
Degenerazione completa 330
Degradazione dell'energia 119, 128
Densità di dislocazione 572
— di flusso termico 170
— di probabilità 254
Devetrificazione 507
Diagramma di stato 494, 495, 522, 538
Diametro della molecola 395
Difetti del reticolo cristallino 570
— introduzione di 572
— macroscopici 570
— microscopici 570
— puntiformi 570
Difetti d'equilibrio termodinamico 571
Diffusione 343
— formula di Einstein di 369
— termica (termodiffusione) 374
Dislocazione(i) 571
— elicoidale 571
— marginale 571
Distribuzione
— canonica di Gibbs 324
— di Boltzmann 288, 329
— di Bose-Einstein 329
— di Fermi-Dirac 329

— di Maxwell-Boltzmann 291, 323
Disuguaglianza di Clausius 116, 120

Ebollizione 465
Effetto
— Joule-Thomson 68, 147
— — differenziale 148, 429
— — —, curva d'inversione di 431
—, temperatura d'inversione di 431
—, — inferiore 430
—, — superiore 430
Effetto Joule-Thomson integrale 148, 430
—, curva d'inversione di 431
— temperatura d'inversione di 432
— negativo 426
— positivo 426
Effetto gravitazionale 419
— radiometrico 383
— termico della reazione 62, 519
Effusione
— dei gas rarefatti 377
— isoterma 381
— termica 379
Elementi di simmetria 545
Elemento galvanico 157
—, forza elettromotrice di 157—158
Elettronvolt 211, 212
Elio liquido I 510
— II 510
Emissione termoelettronica 283
Enantiomorfismo 560
Energia
— interna 41, 51, 52
— legata 156
— libera 144, 147
— nulla 23, 240, 339
— superficiale 54
— termica 41, 59
Entalpia 61, 147
Entropia 129, 137, 310
— assoluta 335
— e probabilità 310
Equazione(i)
— dell'adiabatica di Poisson 71, 233
— del calore 170, 172
— di Berthelot 404
— di Clapeyron 33
— di Clapeyron-Clausius 481
— di Clausius 405
— di Dieterici 401
— di Gibbs-Helmholtz 145, 155, 156
— di Kamerlingh Onnes 405
— di Mayer 70
— di Mendeleev-Clapeyron 33
— di stato 32, 34
— — canonica 144
— — generalizzata 40
— — ridotta 408
— — termica 66
— di Van der Waals 399
Equilibrio
— chimico 15
— delle fasi 474
— dinamico 15
— termico 13, 16
— termodinamico 13, 14
Equivalente meccanico del calore 70
Errore 252
— casuale 252
—, curva di Gauss di 258
—, legge di distribuzione di Gauss di 258
— quadratico medio della media 252
— quadratico medio di una misura 252
— sistematico 251
Esponente della politropica 73
Evaporazione 474, 497
Evento(i) 244
— aleatorio 244
— certo 244
— contrari 248
— equiprobabili 245
— esclusivi 245
— impossibile 244
— incompatibili 245
— indipendenti 249
—, prodotto di 245
—, somma di 244

Facce naturali di un cristallo 563
Fascio 350
Fase 411, 473
—, condizione d'equilibrio di 476
Fattore dimensionale 575
Fenomeni di trasporto 356
Fermioni 324
Fisica molecolare 9
Flogisto 12
Fluido motore 87
Flusso di diffusione 366
— d'effusione 358
— di Knudsen 385
— laminare adiabatico 81
— molecolare 385
Foehn 517
Formazione di vapore 474
Formula
— barometrica 288
— di Boltzmann 310, 312
— d'Einstein (mobilità delle particelle) 368
— di Knudsen 387
— di Laplace (tensione superficiale) 455
— di Laplace (velocità del suono) 78
— di Newton (velocità del suono) 77
— di Planck 339
— di Poiseuille 365
— di Stirling 321
— di Stokes 221
— di Sutherland 352
— di Thomson (Kelvin) 501
Forze
— agenti a lunga distanza 398
— d'attrazione 392
— di dispersione 393
— d'interazione chimiche 392
— dipolari 393
— di repulsione 392
— di valenza 392
— di Van der Waals 393, 566
— generalizzate 47
— molecolari 392
— radiometriche 383
Frequenza relativa dell'evento 250
Funzione(i)
— di distribuzione delle velocità 256, 260
— di stato 45
— termica 61, 144
Fusione 474

Gas degeneri 259, 336
— di fotoni 206
— —, pressione di 207
— di Van der Waals 400
— e vapore 413
— perfetti 32
— —, pressione di 202
— quasi neutro 392
— reali 32
Gradiente di temperatura adiabatico 514, 516
Grado(i) 20
— di dissociazione 39
— d'ionizzazione 39
— di libertà 216
— — congelati 239
Grandezza(e)
— statistiche 243
— termodinamiche estensive 332
— — intensive 332
— termometrica 19
Gruppo(i)
— di simmetria 545
— puntiformi 545
— spaziali 545

Idrati 520
Imballaggio più compatto 569
Incrudimento 576
Indici di Miller 564
Integrale di Poisson 264
Intensità di un fascio di raggi 350
Interdiffusione 366, 369, 371
Invariante adiabatica 234
Inversione 544
Involucro adiabatico 14, 49
— non termoisolante 14
Ipotesi delle fluttuazioni di Boltzmann 311
Isobara 43
Isocora 43
Isomeria ottica 548
Isomeri ottici 548

Isoterma 43
— critica 406
Isoterme del gas di Van der Waals 405
— di un gas reale 410

Joule 57

Kelvin (unità di temperatura) 25, 102
Kilomole 32

Lavoro
— elementare 43
— macroscopico 43, 48
— massimo 156
— microscopico 55
— utile 156
Legame
— ionico 565
— metallico 567
— omopolare (covalente) 567
Legge(i)
— dei cubi di Debye 341
— degli stati corrispondenti 409
— della costanza della composizione 195
— dell'aumento d'entropia 135
— di Avogadro 32, 196, 210
— di Boyle-Mariotte 21, 32
— di Dalton 33
— di distribuzione 522
— — delle velocità di Maxwell 266
— — di Boltzmann 286
— di Fick 367
— dinamiche 243
— di Raoult 530
— di razionalità delle facce di cristallo 565
— probabilistiche 243
— statistiche 243
Limite d'elasticità (di fluidità) 574
Linea(e)
— di dislocazione di bordo
— — elicoidale
Liquido
— metastabile 498
— soprafuso 506
— surriscaldato 413
Livelli energetici 320
— multipli (degeneri) 320
— semplici (non degeneri) 320

Macchina di Carnot 98
Meccanica statistica 11
Menisco 417
Metodo
— dei cicli 109, 146
— delle funzioni termodinamiche (dei potenziali) 146, 151
— di Claude 436
— di N. Clément-Desormes e Ch.B. Desormes 75
— d'espansione 438
— di smagnetizzazione adiabatica 439
Miscela azeotropa 540
— eutettica 543
Mole 32
Molecole fuggenti 299
— polari 393
Molteplicità di livello (di degenerazione) 320
Monocristalli 566
Morte termica dell'Universo 140, 311
Moto browniano 219, 311
—, formula d'Einstein di 223
— rotatorio 224

Nodi di un reticolo cristallino 549
Numero
— d'Avogadro 211
— di Faraday 159
— di gradi di libertà 216, 537

Omogeneità 561
Onda(e)
— capillari 470
— —, velocità di fase di 470
— di gravità soggette all'azione di forze capillari 468
— di temperatura 184-187
— —, coefficiente di smorzamento di 187
— —, velocità di 186
— gravitazionali 470
Operazioni di simmetria 544
Ordine a grande distanza 549
— a corta distanza 549
Oscillazioni di zero 240
Osmometro 527
Osmosi 526

Paradosso di Gibbs 142
Pallina di Plateau 445
Parallelepipedo
— di base 550
— di Bravais 555
— — ridotto 553
Parametro(i)
— d'urto 351
— macroscopici 38
— esterni 40
— interni 40
Parete asciutta 449
— bagnata 449
— termoconducente 15
Pareti semipermeabili 141, 526
Particella di campo 350
— di prova 350
Periodi di base 550
Perpetuum mobile di prima specie 57, 88
— di seconda specie 88
Peste dello stagno 507
Peso statistico 312, 314
Piano(i)
— cristallini 564
— di simmetria 546
— — di rotazione-riflessione 546
— di slittamento speculare 560
Pirometro 29
Plasma 53
Polarizzazione elettrica 393
Policristalli 568
Polimorfismo 474
Potenziale
— chimico 330-333
— di Gibbs (termodinamico) 144, 146
— di Lennard-Jones 394
Pressione critica 406
— interna (molecolare) 399
— osmotica 526
— parziale 33
— ridotta 408
Primo principio della termodinamica 14
Principio
— dell'equilibrio dettagliato 270
— di Le Chatelier-Braun 161
— di sovrapposizione delle temperature 183
— generale della termodinamica 14
Probabilità 243-245, 254
— a priori 246
— condizionata 248
—, condizione di normalizzazione di 248, 253
— di diffusione 354
— matematica 312
—, teorema di composizione di 247
—, teorema di moltiplicazione di 248, 249
— termodinamica 312
Processo di non equilibrio 42
Prova 244
Punto(i)
— critico 406, 417, 541
— di Curie 509
— di fase 318
— di riferimento 20
— — primari 30, 31
— — secondari 31
— di temperatura 18
— eutettico 543
— rappresentativi 255, 537
— tripli 18, 493, 495

Quantità di calore 56
— legge di conservazione di 60
— ridotta 130

Radiometro di Crookes 384
Rapporto di termodiffusione 376
Reazione(i)
— endotermica 62
— esotermica 62
— termonucleari 212
Refrigeratore 88, 91
Regola
— della leva 414, 523
— delle fasi di Gibbs 536
— di Dulong e Petit 235, 236

— di Joule e Kopp 236
— di Maxwell 410, 478
Relazione(i)
— di Ehrenfest 511, 512
— d'indeterminatezza di Heisenberg 319
— termodinamiche 86
Rendimento 88
Resistenza alla rottura 576
Reticolo(i)
— a basi centrati 559
— a corpo centrato 551
— a facce centrate 551
— complesso 551
— cristallino 549
— di Bravais 551
— primitivo 551
— reciproco 553
— semplice 557
— spaziale 550
Rettificazione 539
Riflessione rispetto ad un piano 544
— rispetto ad un punto 544
Rilassamento 15
Riscaldamento dinamico 125
Riscaldatore 87
Rotazione 544

Saldatura
— di misura 28
— di riferimento 28
Scala
— del carbonio 33
— d'ossigeno chimica 33
— — fisica 33
— di temperatura 18
— — di Celsius 24
— — di gas perfetto 21, 29
— — empirica 21
— internazionale pratica di temperature 30
— termodinamica di temperatura (scala Kelvin) 20, 26, 99, 102
Scambiatore di calore 437
Scambio di calore 55
Scarto dal valore medio 252
Secondo principio della termodinamica 86
—, formulazione di Clausius di 90, 91
—, formulazione di Planck di 89-92
—, formulazione di Thomson di 89-92
—, postulato fondamentale di 89
Secondo teorema di Carnot 118
Separazione 376
— degli isotopi 376, 379, 384
Serbatoio di calore 59
Sezione d'urto 349, 350
Sfera d'azione molecolare 395
— di protezione 344
Shock osmotico 529
Simmetria 544
— di traslazione 550
— puntiforme 556
Sistema(i)
— adiabaticamente isolato 49
— a due componenti 534
— ad un componente 534
— binario 534
— bivariante 537
— chiuso 14
— cristallini 554
— di coordinate cristallografici 563
— invariante 537
— isolato 14
— monovariante 537
— polivariante 537
— semplice 47
— termostato 324
Solidificazione 474
Solubilità 521
Soluto 519
Soluzione 519
— concentrata 519
— diluita (debole) 519
— forte 519
— non satura 521
— satura 520
— solida 525
— — d'inserimento 525
— — di sostituzione 525
— sovrasatura 521
Solvati 520
Solvente 519
Somma degli stati 339
— statistica 339
Sostanze tensioattive 446
Spazio delle fasi 318
— delle velocità 255
— rappresentativo 537
Stabilità alla convezione 512
Statistica di Boltzmann 320
— di Bose-Einstein 324, 329
— di Fermi-Dirac 324, 329
Stato(i)
— corrispondenti 409
— critico 407
— d'aggregazione 474
— d'equilibrio termodinamico 86
— dinamico 38
— lamellare 441
— macroscopico 38, 313
— metastabile 413
— stazionari 320
Stereoisomeri 548
Sublimazione 474
Superconduttività 510
Superfluidità 510

Tavola di Galton 257
Temperatura(e) 13, 14
— assoluta 23
— — negativa 104
— caratteristica 240, 241
— cinetica 210
— critica 406, 408, 416
— di Boyle 401
— di degenerazione 259
— di ebollizione 497
— — assoluta 417
— di miscibilità 523
— — inferiore 524
— — più alta 524
— di riferimento 28
— empirica 21
— energetica 210
— ridotta 408
— termodinamica assoluta 101
— ultraelevate 212
Tempo
— di dispersione dell'atmosfera 299
— — infinitamente rarefatta 302
— di rilassamento 15
Tempra 577
Tensione superficiale 440-443
Teorema
— dei segni 165, 168
— dell'equipartizione dell'energia cinetica 216, 218, 274
— di Carnot 97
— d'Eulero 455
— di Meusnier 464
— di Nernst 333
Teoria
— cinetica e molecolare 9
— classica dei calori specifici dei gas 226
— — dei solidi 235
— delle probabilità 244
— —, formula d'Einstein di 340
— generale del calore 9
— matematica della conducibilità termica 59
— quantistica dei calori specifici dei solidi 236, 338
Termistore 27
Termocoppia 17
— di platino-rodio 29
Termodinamica 9
— assiomatica 11
— dei sistemi a numero variabile di particelle 331
— fenomenologica (formale) 11
— fisica 10
— statistica 11
— tecnica (applicata) 10
Termometro 19
— a fil di platino 27
— a gas 21, 22, 26
— a liquido 26, 27
— a resistenza 26, 27
— a semiconduttore 27
— a termocoppia 26, 28
— primario 26
— secondario 26
Termos 14
Termoscopio 17
Termostato 324
Terzo principio della termodinamica 334
Trasformazione(i)
— adiabatica 71
— ciclica 47
— — (ciclo) di Carnot 97
— di Clausius 90
— di compensazione 91

— d'equilibrio 60
— di fase 474
— — di prima specie 508
— — di seconda specie 508
— di Joule-Thomson 68
— di quasi equilibrio 42
— di simmetria 544
— di Thomson-Planck 90
— identica 544
— irreversibile 92
— isobara 43
— isocora 43
— isoterma 43
— polimorfiche 475
— politropica 73
— quasi-statica 42
— reversibile 92
— — in senso ampio 92
— — in senso stretto 92
Traslazione 544
Uguaglianza di Clausius 129
Unità di lunghezza assiali 564

Valore medio 251
Vapore
— non saturo (surriscaldato) 475
— saturo 478
— —, calore specifico di 490
— —, pressione di 485
— sovrasaturo 413, 475
Varianza 537
Vaso di Dewar 14
Velocità
— del suono newtoniana 78
— — laplaciana 78
— di fuga 299
— di molecole 203
— — aritmetica media 204
— — più probabile 268
— — quadratica media 204
— generalizzate 216
Vettore(i)
— di base 550
— di Burgers 573
— di traslazione 550
Volume
— critico 406
— di fase 319
— ridotto 408
Vuoto 377
— alto (spinto) 377
— debole 377
— medio 377

Zero assoluto di temperatura 22, 23, 104

ANNOTAZIONI